







**MODIFIED PARTICLE, SUPPORT, CATALYST COMPONENT FOR ADDITION
POLYMERIZATION, CATALYST FOR ADDITION POLYMERIZATION, AND
PROCESS FOR PRODUCING ADDITION POLYMER**

Patent number: WO02051878
Publication date: 2002-07-04
Inventor: TAKAOKI KAZUO [JP]; OGANE TAKUYA [JP]; OSHIMA
HIDEKI [JP]; FUJIWARA YASUKI [JP]; YADA
KENICHIRO [JP]; TASAKA MASATADA [JP]
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]; TAKAOKI KAZUO
[JP]; OGANE TAKUYA [JP]; OSHIMA HIDEKI [JP];
FUJIWARA YASUKI [JP]; YADA KENICHIRO [JP];
TASAKA MASATADA [JP]
Classification:
- international: C08F4/02; C08F4/60; C08F10/00
- european: C08F10/00
Application number: WO2001JP11309 20011221
Priority number(s): JP20000395776 20001226; JP20000395775 20001226;
JP20010194575 20010627; JP20010194576 20010627;
JP20010297809 20010927; JP20010297810 20010927;
JP20010297812 20010927; JP20010297816 20010927;
JP20010297817 20010927; JP20010296466 20010927

Also published as:

 EP1275662 (A1)

Cited documents:

 JP11269213
 JP2001181320
 EP1114832
 EP1113026
 EP0949273
more >>**Abstract of WO02051878**

Modified particles obtained from compounds represented by the following formulae (a), (b), and (c) and particles (d) through contacting; a support comprising the particles; a catalyst component for addition polymerization and an addition polymerization catalyst which each comprises the particles; and a process for producing an addition polymer with the catalyst. (a) $M<1>L<1>m$ (b) $R<1>t-1TH$ (c) $R<2>t-2TH_2$ ($M<1>$ represents the atom of a typical element in Group 1, 2, 12, 14, or 15; m is the valence of $M<1>$; $L<1>$ represents hydrogen, halogeno, or a hydrocarbon group; $R<1>$ represents an electron-attracting group or a group containing an electron-attracting group; $R<2>$ represents a hydrocarbon group or a halogenated hydrocarbon group; T is the atom of a Group 15 or 16 element; and t is the valence of T .)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年7月4日 (04.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/051878 A1(51) 国際特許分類⁷: C08F 4/02, 4/60, 10/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/11309

(22) 国際出願日: 2001年12月21日 (21.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-3957762000年12月26日 (26.12.2000) JP
特願 2000-395775

2000年12月26日 (26.12.2000) JP

特願 2001-194575 2001年6月27日 (27.06.2001) JP

特願 2001-194576 2001年6月27日 (27.06.2001) JP

特願 2001-297809 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

特願 2001-297810 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

特願 2001-297812 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

特願 2001-297816 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

特願 2001-297817 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

特願 2001-296466 2001年9月27日 (27.09.2001) JP

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 高沖 和夫
(TAKAOKI, Kazuo) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市
原市 有秋台西 1-9-1 3 1 5 Chiba (JP). 大鐘 卓
也 (OGANE, Takuya) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県
袖ヶ浦市 福王台 2-1 0-8 Chiba (JP). 大嶋 秀
樹 (OSHIMA, Hideki) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県
市原市 有秋台西 1-9-1 3 4 Chiba (JP). 藤原 靖
己 (FUJIWARA, Yasuki) [JP/JP]; 〒272-0824 千葉
県 市川市 菅野 6-1 9-2 1 Chiba (JP). 矢田 健
一郎 (YADA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒299-0241 千葉県
袖ヶ浦市 代宿 9 8-2 4 0 2 Chiba (JP). 田坂 正忠
(TASAKA, Masatada) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原
市 有秋台西 1-9-9 4 3 Chiba (JP).(74) 代理人: 神野 直美, 外 (JINNO, Naoyoshi et al.); 〒
541-8550 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 5 番 3 3 号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学
工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区
北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: MODIFIED PARTICLE, SUPPORT, CATALYST COMPONENT FOR ADDITION POLYMERIZATION, CATALYST
FOR ADDITION POLYMERIZATION, AND PROCESS FOR PRODUCING ADDITION POLYMER

(54) 発明の名称: 改質された粒子、担体、付加重合用触媒成分、付加重合用触媒及び付加重合体の製造方法

(57) Abstract: Modified particles obtained from compounds represented by the following formulae (a), (b), and (c) and particles (d) through contacting; a support comprising the particles; a catalyst component for addition polymerization and an addition polymerization catalyst which each comprises the particles; and a process for producing an addition polymer with the catalyst. (a) $M^1L^1_m$ (b) $R^1_{t-1}TH$ (c) $R^2_{t-2}TH_2$ (M^1 represents the atom of a typical element in Group 1, 2, 12, 14, or 15; m is the valence of M^1 ; L^1 represents hydrogen, halogeno, or a hydrocarbon group; R^1 represents an electron-attracting group or a group containing an electron-attracting group; R^2 represents a hydrocarbon group or a halogenated hydrocarbon group; T is the atom of a Group 15 or 16 element; and t is the valence of T .)

[続葉有]

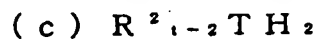
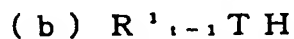


WO 02/051878 A1



(57) 要約:

下記 (a) ~ (c) で表される化合物および粒子 (d) を接触させて得られる改質された粒子、該粒子よりなる担体、それを使用した付加重合用触媒成分および付加重合用触媒、該触媒を用いた付加重合体の製造方法を提供する。



(M^1 は1, 2, 12, 14または15族典型金属原子、 m は M^1 の原子価、 L^1 は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基、 R^1 は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基、 R^2 は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、 T は15または16族原子、 t は T の原子価を表す。)

明 細 書

改質された粒子、担体、付加重合用触媒成分、付加重合用触媒及び付加重合体
の製造方法

5

技術分野

本発明は、担体および付加重合用触媒成分として有用な改質された粒子、
それを用いて得られる付加重合用触媒および付加重合体の製造方法に関する。

- 10 また本発明は、前記改質された粒子の製造に用いられる典型金属成分、その製造方法、それよりなる付加重合用触媒成分、それを用いて得られる付加重合用触媒および付加重合体の製造方法に関する。

背景技術

- 15 ポリプロピレンやポリエチレン等の付加重合体は、機械的性質、耐薬品性等に優れ、またそれらの特性と経済性とのバランスが優れていることにより各種成形分野に広く用いられている。その主な用途の一つであるフィルムの重要な品質項目として、透明性などの外観や機械強度が挙げられる。従って、外観を著しく損なう上に機械強度の低下を招くような例えばゲルなどによるフィッシュアイの発生は、フィルムの品質上忌避される。また、フィルムなどの成形加工時には、低い押出し負荷や高い溶融張力など、優れた加工性が要求される。

- 20 これらの付加重合体は、従来は主として三塩化チタンや四塩化チタンなどの第4族金属化合物を用いて得られた固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物に代表される第13族金属化合物とを組み合わせた従来型固体触媒（マルチサイト触媒）を用いてオレフィン等を重合させることによって製造されてきた。

- 25 近年、古くから用いられてきた固体触媒成分とは異なる遷移金属化合物（例えばメタロセン錯体や非メタロセン化合物）とアルミノキサン等とを組み合わせた、いわゆるシングルサイト触媒を用いてオレフィン等を重合させる付加重合体の製造方法が提案されている。例えば、特開昭58-19309号公報に
30 はビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドとメチルアルミノ

- キサンを用いる方法が報告されている。また、特定のホウ素化合物をかかると遷移金属化合物と組み合わせることも報告されている。例えば、特表平1-502036号公報にはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルとトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いる方法が報告されている。これらシングルサイト触媒を用いて得られる付加重合体は従来型固体触媒（マルチサイト触媒）で得られるものよりも一般に分子量分布が狭く、また共重合体の場合にはモノマーがより均一に共重合されていることから、従来型固体触媒を用いた場合よりも均質な付加重合体が得られることが知られている。
- ところが、これら公知のシングルサイト触媒は反応系に可溶性であるため、付加重合体粒子の形成を伴う重合（例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等）に適用した場合、生成した付加重合体の形状が不定形で、粗大な付加重合体粒子、塊状付加重合体、微粉状付加重合体等の生成、付加重合体の嵩密度の低下、重合反応器壁への付加重合体の付着等を招きかねない。そしてこれらが一因となって、反応器における伝熱不良、除熱不良などが起こり、安定運転が困難な状態、生産性の低下にいたるという問題があった。特開平11-193306号公報には、かかる問題の一解決方法が開示されている。しかしながら、該公報記載の解決方法では、重合活性という点では必ずしも十分ではなかった。
- また、 α -オレフィン、特にプロピレンについて述べると、例えば、2つの1~3置換 η^5 -シクロペンタジエニル基が架橋されたメタロセン錯体を用いる高立体規則性アイソタクチックプロピレン重合体の製造例（日本特許第2587251号明細書、同特許第2627669号明細書、同特許第2668732号明細書）等が知られている。また、Cs対称のメタロセン錯体であるイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド等とアルミニウムオキシ化合物とを用いることによりシンジオタクチックプロピレン重合体が得られることも報告されている（J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255.）。しかしながら、これら公知のシングルサイト触媒の使用方法では、 α -オレフィン重合体の製造方法は十分効率的であるとはいえなかった。

発明の開示

本発明者らの検討によれば、このようなシングルサイト触媒を用いて得られる付加重合体の問題点の一つとして、該付加重合体から成形されるフィルムに
5 フィッシュアイが多数発生しがちであることが判った。

本発明の目的は、シングルサイト触媒を形成する遷移金属化合物とともに用いて付加重合することにより、フィッシュアイの少ない外観の良好なフィルム
10 の得られる付加重合体を製造し得る粒子、担体および付加重合用触媒成分、該粒子を用いてなる予備重合済付加重合用触媒成分、該粒子を用いてなる付加重合用触媒、ならびに該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法を提供することにある。

本発明の別の目的は付加重合体粒子の形成を伴う重合（たとえばスラリー重合、気相重合、バルク重合等）に好適に適用される高活性なシングルサイト触媒の調製に有用な粒子、担体および付加重合用触媒成分、高活性な付加重合用
15 触媒、ならびに付加重合体の効率的な製造方法を提供することにある。

さらに本発明の別の目的は立体規則性の α -olefin 重合体の効率的な製造法を提供する。

本発明の他の目的、有利性は以下の記述から明らかになるであろう。

すなわち、本発明は、

20 下記 (a)、下記 (b)、下記 (c) および粒子 (d) を接触させて得られる改質された粒子を提供する。

(a) : 下記一般式 [1] で表される化合物



(b) : 下記一般式 [2] で表される化合物



(c) : 下記一般式 [3] で表される化合物



(上記一般式 [1] ~ [3] においてそれぞれ、 M^1 は周期律表第 1、2、1
2、14 または 15 族の典型金属原子を表し、 m は M^1 の原子価を表す。 L^1
30 は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、 L^1 が複数存在する場合

はそれらは互いに同じであっても異なってもよい。R¹ は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、R¹ が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよい。R² は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。Tはそれぞれ独立に周期律表の第15族または第16族の
5 非金属原子を表し、tはそれぞれの化合物のTの原子価を表す。）

また本発明は、該改質された粒子よりなる担体および、該改質された粒子よりなる付加重合用触媒成分を提供する。

さらに本発明は、該改質された粒子（A）、並びに第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）を接触させて得られる付加重合用触媒
10 にかかるものであり、そして、該改質された粒子（A）、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）、並びに有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる付加重合用触媒を提供する。

本発明は、該改質された粒子（A）、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）あるいはさらに有機アルミニウム化合物（C）を接
15 触させて得られる触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒成分、さらに該予備重合済付加重合用触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる付加重合用触媒にかかるものである。

また、さらに本発明は上記改質された粒子（A）と、上記遷移金属化合物（
20 B）の中から選ばれた α -オレフィンの立体規則性重合能を有する遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物（C）とをあらかじめ接触させて得られた触媒の存在下、 α -オレフィンを重合する立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法にかかるものである。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

25

発明を実施するための最良の形態

化合物（a）

化合物（a）は：下記一般式〔1〕で表される化合物である。



30 M¹ は、元素の周期律表（IUPAC無機化学命名法改訂版1989）第1、

2、12、14または15族の典型金属原子を表す。その具体例としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子、ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子、亜鉛原子、カドミウム原子、水銀原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、鉛原子、アンチモン原子、ビスマス原子等が挙げられる。M¹として特に好ましくは第12族の原子であり、最も好ましくは亜鉛原子である。

また、mはM¹の原子価を表し、例えばM¹が亜鉛原子の場合mは2である。

L¹は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、L¹が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なっても良い。L¹におけるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。L¹における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基が好ましい。

ここでいうアルキル基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはイソブチル基である。これらのアルキル基はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~20のアルキル基としては例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、プロモエチル基、ジプロモエチル基、トリプロモエチル基、テトラプロモエチル基、ペンタプロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフル

オロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

アリール基としては、炭素原子数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、*sec*-ブチルフェニル基、*tert*-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

アラルキル基としては、炭素原子数7～20のアラルキル基が好ましく、例

5 えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)
 メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)
 メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェ
 ニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチ
 ルフェニル)メチル基、(3,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,
 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メ
 チル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリ
 メチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、
 (2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テ
 10 トラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)
 メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基
 、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、
 (n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(
 t e r t -ブチルフェニル)メチル基、(イソブチルフェニル)メチル基、(
 15 n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n
 -ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n
 -デシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基など
 が挙げられ、より好ましくはベンジル基である。

20 これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ
 素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェ
 ノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオ
 キシ基などで一部が置換されていてもよい。

25 L^1 として好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基であり、さら
 に好ましくは水素原子またはアルキル基であり、特に好ましくはアルキル基で
 ある。

化合物 (b) 及び (c)

化合物 (b) は：下記一般式 [2] で表される化合物である。



また、化合物 (c) は下記一般式 [3] で表される化合物である。



上記一般式〔2〕または〔3〕におけるTはそれぞれ独立に、元素の周期律表（IUPAC無機化学命名法改訂版1989）の第15族または第16族の非金属原子を表す。一般式〔2〕におけるTと一般式〔3〕におけるTとは同じであっても異なってもよい。第15族非金属原子の具体例としては、窒素原子、リン原子などが、第16族非金属原子の具体例としては、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。Tとして好ましくは、それぞれ独立に窒素原子または酸素原子であり、特に好ましくはTは酸素原子である。

上記一般式〔2〕または〔3〕におけるtはそれぞれのTの原子価を表し、Tが第15族非金属原子の場合はtは3であり、Tが第16族非金属原子の場合はtは2である。

上記一般式〔2〕におけるR¹は、電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、R¹が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよい。電子吸引性の指標としては、ハメット則の置換基定数 σ 等が知られており、ハメット則の置換基定数 σ が正である官能基が電子吸引性基として挙げられる。

電子吸引性基の具体例として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホン基、フェニル基等が挙げられる。電子吸引性基を含有する基としてはハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、（ハロゲン化アルキル）アリール基、シアノ化アリール基、ニトロ化アリール基、エステル基、アシル基等が挙げられる。

ハロゲン化アルキル基の具体例としては、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジヨードメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 2-トリブロモエチル基、2, 2, 2-トリヨードエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブロモプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル基、2, 2, 2-トリブ

ロモ-1-トリプロモメチルエチル基、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチル基、1, 1-ビス(トリプロモメチル)-2, 2, 2-トリプロモエチル基、1, 1-ビス(トリヨードメチル)-2, 2, 2-トリヨードエチル基等が挙げられる。

ハロゲン化アリール基の具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、パーフルオロ-1-ナフチル基、パーフルオロ-2-ナフチル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-トリクロロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェニル基、パークロロ-1-ナフチル基、パークロロ-2-ナフチル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2, 4-ジブロモフェニル基、2, 6-ジブロモフェニル基、3, 4-ジブロモフェニル基、3, 5-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモフェニル基、ペンタブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-トリプロモメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェニル基、パーブロモ-1-ナフチル基、パーブロモ-2-ナフチル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨードフェニル基、2, 4-ジヨードフェニル基、2, 6-ジヨードフェニル基、3, 4-ジヨードフェニル基、3, 5-ジヨードフェニル基、2, 4, 6-トリヨードフェニル基、2, 3, 5, 6-

テトラヨードフェニル基、ペンタヨードフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェニル基、パーヨード-1-ナフチル基、パーヨード-2-ナフチル基等が挙げられる。

- 5 (ハロゲン化アルキル) アリール基の具体例としては、2-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

シアノ化アリール基の具体例としては、2-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基等が挙げられる。

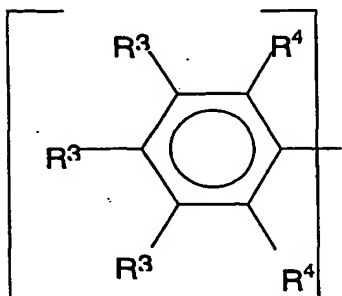
ニトロ化アリール基の具体例としては、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基等が挙げられる。

- 15 エステル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ノルマルプロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

- アシル基の具体例としては、ホルミル基、エタノイル基、プロパノイル基、
20 ブタノイル基、トリフルオロエタノイル基、ベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基等が挙げられる。

- R¹ として好ましくはハロゲン化炭化水素基であり、より好ましくはハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基である。さらに好ましくは、フル
オロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリ
フルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2,
2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリ
フルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-フルオロフェ
ニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフル
オロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニ
ル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基

- 、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、
 2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2,
 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、パー
 フルオロ-1-ナフチル基、パーフルオロ-2-ナフチル基、クロロメチル基
 5、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基
 、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル基、2, 2, 2-トリクロロ-
 1-トリクロロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2
 , 2-トリクロロエチル基、4-クロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニ
 ル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基また
 10はペンタクロロフェニル基であり、特に好ましくは、フルオロアルキル基また
 はフルオロアリール基であり、最も好ましくは、トリフルオロメチル基、2,
 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(ト
 リフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 5-ジフルオ
 ロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基である。
- 15 さらに、 R^1 が電子吸引基を有するアリール基の場合、該アリール基として
 下記一般式 [4] で表される基の場合はフィッシュアイよりむしろ活性の向上
 において好ましい。



[4]

- 20 R^3 として好ましくはハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリ
 ール基、シアノ基、シアノ化アルキル基、シアノ化アリール基、ニトロ基、ニ
 トロ化アルキル基、ニトロ化アリール基またはエステル基であり、より好まし
 くはハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基である
 。さらに好ましくは、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、
 25 トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3

， 3-ペンタフルオロプロピル基、 2， 2， 2-トリフルオロ-1-トリフル
オロメチルエチル基、 1， 1-ビス（トリフルオロメチル）-2， 2， 2-ト
リフルオロエチル基、 2-フルオロフェニル基、 3-フルオロフェニル基、
4-フルオロフェニル基、 2， 4-ジフルオロフェニル基、 2， 6-ジフルオ
5 ロフェニル基、 3， 4-ジフルオロフェニル基、 3， 5-ジフルオロフェニル
基、 2， 4， 6-トリフルオロフェニル基、 2， 4， 6-トリフルオロフェニ
ル基、 2， 3， 5， 6-テトラフルオロフェニル基、 ペンタフルオロフェニル
基、 2， 3， 5， 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、
2， 3， 5， 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、
10 パーフルオロ-1-ナフチル基、 パーフルオロ-2-ナフチル基、 クロロメチ
ル基、 ジクロロメチル基、 トリクロロメチル基、 2， 2， 2-トリクロロエチ
ル基、 2， 2， 3， 3， 3-ペンタクロロプロピル基、 2， 2， 2-トリクロ
ロ-1-トリクロロメチルエチル基、 1， 1-ビス（トリクロロメチル）-2
， 2， 2-トリクロロエチル基、 4-クロロフェニル基、 2， 6-ジクロロ
15 フェニル基、 3， 5-ジクロロフェニル基、 2， 4， 6-トリクロロフェニル
基、 またはペンタクロロフェニル基であり、 特に好ましくは、 フッ素原子、 フ
ルオロアルキル基またはフルオロアリール基であり、 最も好ましくはフッ素原
子である。

また、 R^4 は水素原子または炭化水素基を表す。 R^4 における炭化水素基とし
20 ては、 アルキル基、 アリール基、 またはアラルキル基が好ましく、 前記一般式
[1] における L^1 として説明した水素原子、 炭化水素基と同様のものが例示
できる。 R^4 として好ましくは、 水素原子、 アルキル基またはアリール基であり
、 さらに好ましくは水素原子またはアルキル基であり、 特に好ましくは水素原
子である。

25 上記一般式 [3] における R^2 は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を
表す。 R^2 における炭化水素基としては、 アルキル基、 アリール基、 またはア
ラルキル基が好ましく、 一般式 [1] における L^1 として説明したと同様の炭
化水素基が用いられる。 R^2 におけるハロゲン化炭化水素基としては、 ハロゲ
ン化アルキル基、 ハロゲン化アリール基、 （ハロゲン化アルキル）アリール基
30 等が挙げられ、 上記一般式 [2] の R^1 における電子吸引性基の具体例として

挙げたものと同様のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、（ハロゲン化アルキル）アリール基が用いられる。

上記一般式〔3〕における R^2 として好ましくはハロゲン化炭化水素基であり、さらに好ましくはフッ素化炭化水素基である。

- 5 化合物（a）を具体的に例示すると、 M^1 が亜鉛原子の場合の具体例としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジノルマルブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジノルマルヘキシル亜鉛等のジアルキル亜鉛；ジフェニル亜鉛、ジナフチル亜鉛、ビス（ペンタフルオロフェニル）亜鉛等のジアリール亜鉛；ジアリル亜鉛等のジアルケニル亜鉛；ビス（シクロペンタジエニル）亜鉛；
- 10 塩化メチル亜鉛、塩化エチル亜鉛、塩化プロピル亜鉛、塩化ノルマルブチル亜鉛、塩化イソブチル亜鉛、塩化ノルマルヘキシル亜鉛、臭化メチル亜鉛、臭化エチル亜鉛、臭化プロピル亜鉛、臭化ノルマルブチル亜鉛、臭化イソブチル亜鉛、臭化ノルマルヘキシル亜鉛、よう化メチル亜鉛、よう化エチル亜鉛、よう化プロピル亜鉛、よう化ノルマルブチル亜鉛、よう化イソブチル亜鉛、よ
- 15 う化ノルマルヘキシル亜鉛等のハロゲン化アルキル亜鉛；ふっ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、よう化亜鉛等のハロゲン化亜鉛等が挙げられる。

- 化合物（a）として好ましくは、ジアルキル亜鉛であり、さらに好ましくは、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジノルマルブチル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、またはジノルマルヘキシル亜鉛であり、特に好ましくはジメチル亜鉛またはジエチル亜鉛である。
- 20

- R^1 が一般式〔4〕で表される基の化合物（b）以外のものを具体例に例示すると、アミン類としては、ジ（フルオロメチル）アミン、ジ（クロロメチル）アミン、ジ（プロモメチル）アミン、ジ（ヨードメチル）アミン、ビス（ジフルオロメチル）アミン、ビス（ジクロロメチル）アミン、ビス（ジプロモメチル）アミン、ビス（ジヨードメチル）アミン、ビス（トリフルオロメチル）アミン、
- 25 ビス（トリクロロメチル）アミン、ビス（トリプロモメチル）アミン、ビス（トリヨードメチル）アミン、ビス（2，2，2-トリフルオロエチル）アミン、ビス（2，2，2-トリクロロエチル）アミン、ビス（2，2，2-トリプロモエチル）アミン、ビス（2，2，2-トリヨードエチル）アミン、ビス
- 30 （2，2，3，3，3-ペンタフルオロプロピル）アミン、ビス（2，2，3

- , 3, 3-ペンタクロロプロピル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペン
 タプロモプロピル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピ
 ル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチ
 ル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル)
 5 アミン、ビス (2, 2, 2-トリプロモ-1-トリプロモメチルエチル) アミ
 ン、ビス (2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル) アミン、
 ビス (1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエチ
 ル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリクロロメチル) -2, 2, 2-トリク
 ロロエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリプロモメチル) -2, 2, 2-
 10 -トリプロモエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリヨードメチル) -2
 , 2, 2-トリヨードエチル) アミン、ビス (2-フルオロフェニル) アミン
 、ビス (3-フルオロフェニル) アミン、ビス (4-フルオロフェニル) アミ
 ン、ビス (2-クロロフェニル) アミン、ビス (3-クロロフェニル) アミン
 、ビス (4-クロロフェニル) アミン、ビス (2-プロモフェニル) アミン、
 15 ビス (3-プロモフェニル) アミン、ビス (4-プロモフェニル) アミン、ビ
 ス (2-ヨードフェニル) アミン、ビス (3-ヨードフェニル) アミン、ビス
 (4-ヨードフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジフルオロフェニル) アミン
 、ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジクロロフェ
 ニル) アミン、ビス (3, 5-ジクロロフェニル) アミン、ビス (2, 6-ジ
 20 プロモフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジプロモフェニル) アミン、ビス (2
 , 6-ジヨードフェニル) アミン、ビス (3, 5-ジヨードフェニル) アミ
 ン、ビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-
 トリクロロフェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリプロモフェニル) アミ
 ン、ビス (2, 4, 6-トリヨードフェニル) アミン、ビス (ペンタフルオロ
 25 フェニル) アミン、ビス (ペンタクロロフェニル) アミン、ビス (ペンタプロ
 モフェニル) アミン、ビス (ペンタヨードフェニル) アミン、ビス (2- (ト
 リフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (3- (トリフルオロメチル) フ
 ェニル) アミン、ビス (4- (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス
 (2, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (3, 5-ジ (ト
 30 リフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (2, 4, 6-トリ (トリフル

オロメチル) フェニル) アミン、ビス (2-シアノフェニル) アミン、 (3-シアノフェニル) アミン、ビス (4-シアノフェニル) アミン、ビス (2-ニトロフェニル) アミン、ビス (3-ニトロフェニル) アミン、ビス (4-ニトロフェニル) アミン等が挙げられる。また、窒素原子がリン原子に置換された
5 ホスフィン化合物も同様に例示することができる。それらホスフィン化合物は、上述の具体例のアミンをホスフィンに書き換えることによって表される化合物等である。

また化合物 (b) の具体例としてアルコール類としては、フルオロメタノール、クロロメタノール、ブロモメタノール、ヨードメタノール、ジフルオロメ
10 タノール、ジクロロメタノール、ジブロモメタノール、ジヨードメタノール、トリフルオロメタノール、トリクロロメタノール、トリブロモメタノール、トリヨードメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 2, 2-トリブロモエタノール、2, 2, 2-トリヨードエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2,
15 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブロモプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエタノール、2, 2, 2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエタノール、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチル
20 エタノール、1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 1-ビス (トリクロロメチル) -2, 2, 2-トリクロロエタノール、1, 1-ビス (トリブロモメチル) -2, 2, 2-トリブロモエタノール、1, 1-ビス (トリヨードメチル) -2, 2, 2-トリヨードエタノール等が挙げられる。また、酸素原子が硫黄原子に置換されたチオール化合物も同様に例示することができる。それらチオール化合物は、上述の具体例の
25 メタノールをメタンチオールに、エタノールをエタンチオールに、プロパノールをプロパンチオールに書き換えることによって表される化合物等である。

化合物 (b) の具体例としてフェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 4-ジフルオロ
30 フェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 4-ジフルオロフェノール

- 、 3, 5-ジフルオロフェノール、 2, 4, 6-トリフルオロフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノール、 ペンタフルオロフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノール、 パーフル
5 オロ-1-ナフトール、 パーフルオロ-2-ナフトール、 2-クロロフェノール、 3-クロロフェノール、 4-クロロフェノール、 2, 4-ジクロロフェノール、 2, 6-ジクロロフェノール、 3, 4-ジクロロフェノール、 3, 5-ジクロロフェノール、 2, 4, 6-トリクロロフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラクロロフェノール、 ペンタクロロフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラ
10 クロロ-4-トリクロロメチルフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェノール、 パークロロ-1-ナフトール、 パークロロ-2-ナフトール、 2-ブロモフェノール、 3-ブロモフェノール、 4-ブロモフェノール、 2, 4-ジブロモフェノール、 2, 6-ジブロモフェノール、 3, 4-ジブロモフェノール、 3, 5-ジブロモフェノール、 2, 4, 6-
15 ートリブロモフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラブロモフェノール、 ペンタブロモフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-トリブロモメチルフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェノール、 パーブロモ-1-ナフトール、 パーブロモ-2-ナフトール、 2-ヨードフェノール、 3-ヨードフェノール、 4-ヨードフェノール、 2, 4-ジ
20 ードフェノール、 2, 6-ジヨードフェノール、 3, 4-ジヨードフェノール、 3, 5-ジヨードフェノール、 2, 4, 6-トリヨードフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラヨードフェノール、 ペンタヨードフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェノール、 2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェノール、 パーヨード-1-ナフトール、
25 ル、 パーヨード-2-ナフトール、 2-(トリフルオロメチル)フェノール、 3-(トリフルオロメチル)フェノール、 4-(トリフルオロメチル)フェノール、 2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、 2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、 2-シアノフェノール、 3-シアノフェノール、 4-シアノフェ
30 ール、 2-ニトロフェノール、 3-ニトロフェノール、 4-ニトロフェノール

等が挙げられる。また、酸素原子が硫黄原子に置換されたチオフェノール化合物も同様に例示することができる。それらチオフェノール化合物は、上述の具体例のフェノールをチオフェノールに書き換えることによって表される化合物等である。

- 5 化合物 (b) として好ましくは、アミン類としては、ビス (トリフルオロメチル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、ビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル) アミン、ビス (2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル) アミン、ビス (1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエチル) アミン、またはビス
- 10 (ペンタフルオロフェニル) アミン、アルコール類としては、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、または1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、フェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-
- 15 -フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2- (トリフルオロメチル) フェノール、3- (トリフルオロメチル) フェノール、4- (トリフルオロメチル) フェノール、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) フェノール、3, 5-ビス (トリフル
- 20 オロメチル) フェノールまたは2, 4, 6-トリス (トリフルオロメチル) フェノールである。

- 化合物 (b) としてより好ましくは、ビス (トリフルオロメチル) アミン、ビス (ペンタフルオロフェニル) アミン、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、1, 1-ビス (トリ
- 25 フルオロメチル) -2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、4- (トリフルオロメチル) フェノール、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) フェノール、または2, 4, 6-
- 30 トリス (トリフルオロメチル) フェノールであり、さらに好ましくは、3, 5

ージフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、または1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-2, 2, 2-トリフルオロエタノールである。

また、R¹が上記一般式 [4]で表される基である化合物 (b) について具体例に例示すると、フェノール類としては、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリス（トリフルオロメチル）フェノール、3, 4, 5-トリス（ペンタフルオロフェニル）フェノール、3, 5-ジフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノール、4, 5, 6, 7, 8-ペンタフルオロ-2-ナフトール、3, 4, 5-トリクロロフェノール、3, 4, 5-トリス（トリクロロメチル）フェノール、3, 4, 5-トリス（ペンタクロロフェニル）フェノール、3, 5-ジクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェノール、4, 5, 6, 7, 8-ペンタクロロ-2-ナフトール、3, 4, 5-トリブロモフェノール、3, 4, 5-トリス（トリブロモメチル）フェノール、3, 4, 5-トリス（ペンタブロモフェニル）フェノール、3, 5-ジブロモ-4-ペンタブロモフェニルフェノール、4, 5, 6, 7, 8-ペンタブロモ-2-ナフトール、3, 4, 5-トリヨードフェノール、3, 4, 5-トリス（トリヨードメチル）フェノール、3, 4, 5-トリス（ペンタヨードフェニル）フェノール、3, 5-ジヨード-4-ペンタヨードフェニルフェノール、4, 5, 6, 7, 8-ペンタヨード-2-ナフトール、3, 5-ジフルオロ-4-ニトロフェノール、3, 5-ジクロロ-4-ニトロフェノール、3, 5-ジブロモ-4-ニトロフェノール、3, 5-ジヨード-4-ニトロフェノール、3, 5-ジフルオロ-4-シアノフェノール、3, 5-ジクロロ-4-シアノフェノール、3, 5-ジブロモ-4-シアノフェノール、または3, 5-ジヨード-4-シアノフェノール等が挙げられる。また、酸素原子が硫黄原子に置換されたチオフェノール化合物も同様に例示することができる。それらチオフェノール化合物は、上述の具体例のフェノールをチオフェノールに書き換えることによって表される化合物等である。また、上述の具体例の2, 6位の水素原子（ナフトールの場合は1, 3位の水素原子）がメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、またはtert-ブチル基に置換されたフェノール化合物、もしくはチオフェノール化合物も同様に例示することができる。

アミン類としては、ビス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)フェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(ペンタフルオロフェニル)フェニル)アミン、ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル)アミン、ビス(4, 5, 6, 7, 8-ペンタフルオロ-2-ナフチル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリクロロフェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(トリクロロメチル)フェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(ペンタクロロフェニル)フェニル)アミン、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェニル)アミン、ビス(4, 5, 6, 7, 8-ペンタクロロ-2-ナフチル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリプロモフェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(トリプロモメチル)フェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(ペンタプロモフェニル)フェニル)アミン、ビス(3, 5-ジプロモ-4-ペンタプロモフェニルフェニル)アミン、ビス(4, 5, 6, 7, 8-ペンタプロモ-2-ナフチル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリヨードフェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(トリヨードメチル)フェニル)アミン、ビス(3, 4, 5-トリス(ペンタヨードフェニル)フェニル)アミン、ビス(3, 5-ジヨード-4-ペンタヨードフェニルフェニル)アミン、またはビス(4, 5, 6, 7, 8-ペンタヨード-2-ナフチル)アミン等が挙げられる。また、窒素原子がリン原子に置換されたホスフィン化合物も同様に例示することができる。それらホスフィン化合物は、上述の具体例のアミンをホスフィンに書き換えることによって表される化合物等である。また、上述の具体例の2, 6位の水素原子(ナフチルアミンの場合は1, 3位の水素原子)がメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、またはtert-ブチル基に置換されたアミン化合物、もしくはホスフィン化合物も同様に例示することができる。

化合物(b)として好ましくは、フェノール類としては、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、3, 4, 5-トリス(ペンタフルオロフェニル)フェノール、3, 5-ジフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェノール、または4, 5, 6, 7, 8-ペンタフルオロ-2-ナフトール、アミン類としては、ビス(3, 4, 5-

トリフルオロフェニル) アミン、ビス (3, 4, 5-トリス (トリフルオロメチル) フェニル) アミン、ビス (3, 4, 5-トリス (ペンタフルオロフェニル) フェニル) アミン、ビス (3, 5-ジフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル) アミン、またはビス (4, 5, 6, 7, 8-ペンタフルオロ-2-ナフチル) アミンである。

化合物 (b) としてより好ましくは、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、4, 5, 6, 7, 8-ペンタフルオロ-2-ナフトール、ビス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) アミン、またはビス (4, 5, 6, 7, 8-ペンタフルオロ-2-ナフチル) アミンであり、特に好ましくは3, 4, 5-トリフルオロフェノールである。

化合物 (c) の具体例としては、水、硫化水素、アルキルアミン、アリールアミン、アラルキルアミン、ハロゲン化アルキルアミン、ハロゲン化アリールアミン、または (ハロゲン化アルキル) アリールアミンであり、さらに好ましくは、水、硫化水素、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、ネオペンチルアミン、イソペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-エイコシルアミン、アリルアミン、シクロペンタジエニルアミン、アニリン、2-トリルアミン、3-トリルアミン、4-トリルアミン、2, 3-キシリルアミン、2, 4-キシリルアミン、2, 5-キシリルアミン、2, 6-キシリルアミン、3, 4-キシリルアミン、3, 5-キシリルアミン、2, 3, 4-トリメチルアニリン、2, 3, 5-トリメチルアニリン、2, 3, 6-トリメチルアニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、3, 4, 5-トリメチルアニリン、2, 3, 4, 5-テトラメチルアニリン、2, 3, 4, 6-テトラメチルアニリン、2, 3, 5, 6-テトラメチルアニリン、ペンタメチルアニリン、エチルアニリン、*n*-プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、*n*-ブチルアニリン、*sec*-ブチルアニリン、*tert*-ブチルアニリン、*n*-ペンチルアニリン、ネオペンチルアニリン、*n*-ヘキシルアニリン、*n*-オクチルアニリン、*n*-デシルアニリン、*n*-ドデシルアニリン、*n*-テトラデシルアニリン、ナフ

- チルアミン、アントラセニルアミン、
ベンジルアミン、(2-メチルフェニル)メチルアミン、(3-メチルフェニル)メチルアミン、(4-メチルフェニル)メチルアミン、(2, 3-ジメチルフェニル)メチルアミン、(2, 4-ジメチルフェニル)メチルアミン、(2, 5-ジメチルフェニル)メチルアミン、(2, 6-ジメチルフェニル)メチルアミン、(3, 4-ジメチルフェニル)メチルアミン、(3, 5-ジメチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチルアミン、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチルアミン、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチルアミン、(ペンタメチルフェニル)メチルアミン、(エチルフェニル)メチルアミン、(n-プロピルフェニル)メチルアミン、(イソプロピルフェニル)メチルアミン、(n-ブチルフェニル)メチルアミン、(sec-ブチルフェニル)メチルアミン、(tert-ブチルフェニル)メチルアミン、(n-ペンチルフェニル)メチルアミン、(ネオペンチルフェニル)メチルアミン、(n-ヘキシルフェニル)メチルアミン、(n-オクチルフェニル)メチルアミン、(n-デシルフェニル)メチルアミン、(n-テトラデシルフェニル)メチルアミン、ナフチルメチルアミン、アントラセニルメチルアミン、フルオロメチルアミン、クロロメチルアミン、プロモメチルアミン、ヨードメチルアミン、ジフルオロメチルアミン、ジクロロメチルアミン、ジプロモメチルアミン、ジヨードメチルアミン、トリフルオロメチルアミン、トリクロロメチルアミン、トリプロモメチルアミン、トリヨードメチルアミン、2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン、2, 2, 2-トリクロロエチルアミン、2, 2, 2-トリプロモエチルアミン、2, 2, 2-トリヨードエチルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタプロモプロピルアミン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピルアミン、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチルアミン、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリクロ

- ロメチルエチルアミン、2, 2, 2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエチルアミン、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチルアミン、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチルアミン、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチルアミン、1, 1-ビス(トリブロモメチル)-2, 2, 2-トリブロモエチルアミン、1, 1-ビス(トリヨードメチル)-2, 2, 2-トリヨードエチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パークロロプロピルアミン、パーブプロモプロピルアミン、パーフルオロブチルアミン、パークロロブチルアミン、パーブプロモブチルアミン、パーフルオロペンチルアミン、パークロロペンチルアミン、パーブプロモペンチルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、パークロロヘキシルアミン、パーブプロモヘキシルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パークロロオクチルアミン、パーブプロモオクチルアミン、パーフルオロドデシルアミン、パークロロドデシルアミン、パーブプロモドデシルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、パークロロペンタデシルアミン、パーブプロモペンタデシルアミン、パーフルオロエイコシルアミン、パークロロエイコシルアミン、パーブプロモエイコシルアミン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-クロロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、2-ブプロモアニリン、3-ブプロモアニリン、4-ブプロモアニリン、2-ヨードアニリン、3-ヨードアニリン、4-ヨードアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、2, 6-ジブプロモアニリン、3, 5-ジブプロモアニリン、2, 6-ジヨードアニリン、3, 5-ジヨードアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、2, 4, 6-トリクロロアニリン、2, 4, 6-トリブプロモアニリン、2, 4, 6-トリヨードアニリン、3, 4, 5-トリフルオロアニリン、3, 4, 5-トリクロロアニリン、3, 4, 5-トリブプロモアニリン、3, 4, 5-トリヨードアニリン、ペンタフルオロアニリン、ペンタクロロアニリン、ペンタブプロモアニリン、ペンタヨードアニリン、2-(トリフルオロメチル)アニリン、3-(トリフルオロメチル)アニリン、4-(トリフルオロメチル)アニリン、2, 6-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリ(トリフル

オロメチル) アニリン、または 3, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリンである。

化合物 (c) として好ましくは、水、硫化水素、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*n*-オクチルアミン、アニリン、2, 6-キシリルアミン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、ナフチルアミン、アントラセニルアミン、ベンジルアミン、トリフルオロメチルアミン、ペンタフルオロエチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロペンチルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロドデシルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、パーフルオロエイコシルアミン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、3, 4, 5-トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2- (トリフルオロメチル) アニリン、3- (トリフルオロメチル) アニリン、4- (トリフルオロメチル) アニリン、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) アニリン、3, 5-ビス (トリフルオロメチル) アニリンまたは 2, 4, 6-トリス (トリフルオロメチル) アニリンであり、特に好ましくは、水、トリフルオロメチルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロオクチルアミン、パーフルオロペンタデシルアミン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、ペンタフルオロアニリン、2- (トリフルオロメチル) アニリン、3- (トリフルオロメチル) アニリン、4- (トリフルオロメチル) アニリン、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) アニリン、3, 5-ビス (トリフルオロメチル) アニリン、2, 4, 6-トリス (トリフルオロメチル) アニリン、または 3, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリンであり、もっとも好ましくは水またはペンタフルオロアニリンである。

粒子 (d) としては一般に担体として用いられているものが好ましく使用され、粒径の整った、多孔性の物質が好ましく、無機物質または有機ポリマーが

好適に使用され、無機物質がより好適に使用される。

粒子(d)としては、得られるポリマーの粒径分布の観点から、粒子(d)の粒径の体積基準の幾何標準偏差として好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.7以下である。

- 5 粒子(d)として用いられ得る無機物質の例としては、無機酸化物等が挙げられ、粘土や粘土鉱物等も使用可能である。これらは混合して用いてもかまわない。

- 無機酸化物の具体例としては、 SiO_2 (シリカ)、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等、およびこれらの混合物、例えば、 SiO_2 (シリカ) - MgO 、 SiO_2 (シリカ) - Al_2O_3 、 SiO_2 (シリカ) - TiO_2 、 SiO_2 (シリカ) - V_2O_5 、 SiO_2 (シリカ) - Cr_2O_3 、 SiO_2 (シリカ) - TiO_2 - MgO などを例示することができる。これらの無機酸化物の中では、 SiO_2 (シリカ) および/または Al_2O_3 が好ましく、特に SiO_2 (シリカ) が好ましい。なお、上記無機
- 10 酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有してもかまわない。

- 粘土または粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシンゲル石、パイロフィライト、タルク、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。

- これらの中で好ましくは、スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ラボナイト、サボナイトであり、さらに好ましくはモンモリロナイト、ヘク
- 25 トライトである。

これらの無機物質のうちでは、無機酸化物が好適に用いられる。

- これらの無機物質は、乾燥し実質的に水分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥させたものが好ましい。加熱処理は通常、目視で水分を確認できない無機物質について温度100~1,500℃で、好ましくは10
- 30 0~1,000℃で、さらに好ましくは200~800℃で実施される。その

加熱時間は特に限定されるものではないが、好ましくは10分間～50時間、より好ましくは1時間～30時間である。さらに加熱中、例えば、乾燥した不活性ガス（例えば、窒素またはアルゴン等）を一定の流速で流通させる方法、あるいは、減圧する方法等も挙げられるが、その方法に限定されるものではない。

また、無機酸化物の表面水酸基の活性水素を種々の置換基で置換した改質無機酸化物を使用しても良い。この際の置換基はシリル基が好ましい。具体的には、トリメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のハロゲン化アルキルシラン化合物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン等のアルキルジシラザン化合物で処理した無機酸化物が挙げられる。

無機物質の平均粒子径として好ましくは、5～1000 μm であり、より好ましくは10～500 μm 、さらに好ましくは10～100 μm である。細孔容量として好ましくは0.1 ml/g以上、より好ましくは0.3～1.0 ml/gである。比表面積として好ましくは、10～1000 m^2/g 、より好ましくは100～500 m^2/g である。

粒子(d)として用いられ得る有機ポリマーとしては、どの有機ポリマーを用いても良く、また複数種の有機ポリマーを混合物として用いても構わない。有機ポリマーとしては、活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官能基を有する重合体が好ましい。

活性水素を有する官能基としては、活性水素を有していれば特に制限はなく、具体例としては1級アミノ基、2級アミノ基、イミノ基、アミド基、ヒドラジド基、アミジノ基、ヒドロキシ基、ヒドロペルオキシ基、カルボキシル基、ホルミル基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、チオール基、チオホルミル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、インダゾリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。好ましくは、1級アミノ基、2級アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシ基、ホルミル基、カルボキシル基、スルホン酸基またはチオール基である。特に好ましくは、1級アミノ基、2級アミノ基、アミド基またはヒドロキシ基である。なお

、これらの基はハロゲン原子や炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されていてもよい。

非プロトン供与性のルイス塩基性官能基としては、活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基であれば特に制限はなく、具体例としてはピリ
5 ジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基、ニトリル基、ア
ジド基、N-置換イミノ基、N, N-置換アミノ基、N, N-置換アミノオキ
シ基、N, N, N-置換ヒドラジノ基、ニトロソ基、ニトロ基、ニトロオキシ
基、フリル基、カルボニル基、チオカルボニル基、アルコキシ基、アルキルオ
キシカルボニル基、N, N-置換カルバモイル基、チオアルコキシ基、置換ス
10 ルフィニル基、置換スルホニル基、置換スルホン酸基等が挙げられる。好まし
くは、複素環基であり、さらに好ましくは、酸素原子および/または窒素原子
を環内に有する芳香族複素環基である。特に好ましくは、ピリジル基、N-置
換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基であり、最も好ましくはピリジ
ル基である。なお、これらの基はハロゲン原子や炭素原子数1～20の炭化水素
15 基で置換されていてもよい。

かかる活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官
能基の量は特に限定されないが、好ましくは、重合体の単位グラム当りの官能
基のモル量として0.01～50mmol/gであり、より好ましくは0.1
～20mmol/gである。

20 かかる官能基を有する重合体は、例えば、活性水素を有する官能基もしくは
非プロトン供与性のルイス塩基性官能基と1個以上の重合性不飽和基とを有す
るモノマーを単独重合することにより、またはこれと重合性不飽和基を有する
他のモノマーとを共重合することにより得ることができる。このときさらに2
個以上の重合性不飽和基を有する架橋重合性モノマーをもいっしょに共重合す
25 ることが好ましい。

かかる活性水素を有する官能基もしくは非プロトン供与性のルイス塩基性官
能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマーとしては、上記の活性水素
を有する官能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマー、あるいは、上
記の活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基と1個以上の重合
30 性不飽和基を有するモノマーを挙げることができる。かかる重合性不飽和基の

例としては、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、エチン基等のアルキニル基等が挙げられる。

- 5 活性水素を有する官能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマーの例としては、ビニル基含有1級アミン、ビニル基含有2級アミン、ビニル基含有アミド化合物、ビニル基含有ヒドロキシ化合物を挙げることができる。具体例としては、N-(1-エテニル)アミン、N-(2-プロペニル)アミン、N-(1-エテニル)-N-メチルアミン、N-(2-プロペニル)-N-メチルアミン、1-エテニルアミド、2-プロペニルアミド、N-メチル-(1-エテニル)アミド、N-メチル-(2-プロペニル)アミド、ビニルアルコール、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール等が挙げられる。

10 活性水素原子を有しないルイス塩基部分を有する官能基と1個以上の重合性不飽和基を有するモノマーの具体例としては、ビニルピリジン、ビニル(N-置換)イミダゾール、ビニル(N-置換)インダゾールを挙げることができる。

- 15 重合性不飽和基を有する他のモノマーとしては、エチレン、 α -オレフィン、芳香族ビニル化合物等が例示され、具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、スチレンなどが挙げられる。好ましくはエチレンまたはスチレンである。これらのモノマーは2種以上を用いても良い。

- 20 また、2個以上の重合性不飽和基を有する架橋重合性モノマーの具体例としては、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

- 有機ポリマーの平均粒子径として好ましくは、5~1000 μm であり、より好ましくは10~500 μm である。細孔容量として好ましくは、0.1 ml/g以上、より好ましくは0.3~1.0 ml/gである。比表面積として好ましくは、10~1000 m^2/g 、より好ましくは50~500 m^2/g である。

- これらの有機ポリマーは、乾燥し実質的に水分が除去されていることが好ましく、加熱処理により乾燥させたものが好ましい。加熱処理は通常、目視で水分を確認できない有機ポリマーについて温度30~400℃で、好ましくは50~200℃で、さらに好ましくは70~150℃で実施される。その加熱時

間は特に限定されるものではないが、好ましくは30分間～50時間、より好ましくは1時間～30時間である。さらに加熱中、例えば、乾燥した不活性ガス（例えば、窒素またはアルゴン等）を一定の流速で流通させる方法、あるいは、減圧する方法等も挙げられるが、その方法に限定されるものではない。

- 5 本発明の改質された粒子は、上記の（a）、（b）、（c）および（d）を接触させて得られる改質された粒子である。（a）、（b）、（c）および（d）を接触させる順序としては特に限定されることはなく、以下の順序等が挙げられる。

- 10 <1>（a）と（b）との接触物と、（c）とを接触させて得られる接触物と（d）とを接触させる。
- <2>（a）と（b）との接触物と、（d）とを接触させて得られる接触物と（c）とを接触させる。
- <3>（a）と（c）との接触物と、（b）とを接触させて得られる接触物と（d）とを接触させる。
- 15 <4>（a）と（c）との接触物と、（d）とを接触させて得られる接触物と（b）とを接触させる。
- <5>（a）と（d）との接触物と、（b）とを接触させて得られる接触物と（c）とを接触させる。
- <6>（a）と（d）との接触物と、（c）とを接触させて得られる接触物と
- 20 （b）とを接触させる。
- <7>（b）と（c）との接触物と、（a）とを接触させて得られる接触物と（d）とを接触させる。
- <8>（b）と（c）との接触物と、（d）とを接触させて得られる接触物と（a）とを接触させる。
- 25 <9>（b）と（d）との接触物と、（a）とを接触させて得られる接触物と（c）とを接触させる。
- <10>（b）と（d）との接触物と、（c）とを接触させて得られる接触物と（a）とを接触させる。
- <11>（c）と（d）との接触物と、（a）とを接触させて得られる接触物と
- 30 （b）とを接触させる。

<12>. (c) と (d) との接触物と、(b) とを接触させて得られる接触物と (a) とを接触させる。

接触順序として好ましくは上記の<1>、<2>、<3>、<11>または<12>である。

- 5 接触処理は不活性気体雰囲気下で実施するのが好ましい。処理温度は通常 $-100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。処理時間は通常1分間 \sim 200時間であり、好ましくは10分間 \sim 100時間である。また、このような処理は溶媒を用いてもよく、用いることなくこれらの化合物を直接処理してもよい。
- 10 溶媒としては、その溶媒を使用するときに接触させる成分のそれぞれや接触させて得られる接触物と反応しない溶媒が通常用いられる。上述のように、段階的に各成分を接触させる場合には、例えば上記(a)と反応するような溶媒であっても、上記(a)と他の成分とが接触して得られた接触物はもはや該溶媒とは反応しないときがあり、そのようなときには、該接触物をひとつの成分
- 15 とする接触操作の際の溶媒として該溶媒を用いることができる。以下に溶媒を例示するが、このように適宜使い分ければよい。使用され得る溶媒を例示すると、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒などの非極性溶媒、またはハロゲン化物溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、カルボニル系溶媒、リン酸誘導体、ニトリル系溶媒、ニトロ化合物、アミン系溶媒
- 20 、硫黄化合物などの極性溶媒が挙げられる。具体例としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、ジフルオロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2
- 25 , 2-トリフルオロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化物溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、アニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフ
- 30 ラン、テトラヒドロピラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、1

ープロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-
メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、
ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-
メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリ
5 エチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶媒、フェノール、p-ク
レゾール等のフェノール系溶媒、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキ
サノン、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン
、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチ
ル-2-ピロリドン等のカルボニル系溶媒、ヘキサメチルリン酸トリアミド、
10 リン酸トリエチル等のリン酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、ス
クシノニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロ
ベンゼン等のニトロ化合物、ピリジン、ピペリジン、モルホリン等のアミン系
溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物が挙げられる。

(a)、(b)および(c)を接触させて得られる接触物(e)と、粒子(d)
15 d)とを接触させる場合、つまり上記の<1>、<3>、<7>の場合において、
接触物(e)を製造する際の溶媒(s1)としては、上記の脂肪族炭化水
素溶媒、芳香族炭化水素溶媒またはエーテル系溶媒が好ましい。

一方、接触物(e)と粒子(d)とを接触させる際の溶媒(s2)としては
極性溶媒が好ましい。溶媒の極性を表す指標としては、 E_T^N 値(C. Reic
20 hardt, "Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry", 2nd ed., V
CH Verlag (1988).)等が知られており、 $0.8 \leq E_T^N \leq 0$
.1を満足する溶媒が特に好ましい。かかる極性溶媒を例示するとジクロロメ
タン、ジクロロジフルオロメタנקクロホルム、1,2-ジクロロエタン、1
25 ,2-ジブromoエタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロ
エタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、o-ジク
ロロベンゼン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエー
テル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、アニソール、
1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエ
30 チル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、メタノール、エ

タノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン、無水酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリエチル、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が挙げられる。

溶媒(s 2)としてさらに好ましくはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、アニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールまたはトリエチレングリコールであり、特に好ましくはジ-n-ブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、3-メチル-1-ブタノールまたはシクロヘキサノールであり、最も好ましくはテトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、1-プロパノールまたは2-プロパノールである。

また、前記溶媒(s 2)としては、これら極性溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒を用いることもできる。炭化水素溶媒としては上に例示した脂肪族炭化水素溶媒や芳香族炭化水素溶媒が用いられる。極性溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒を具体的に例示すると、ヘキサン/メタノール混合溶媒、ヘキサン/エタ

- ノール混合溶媒、ヘキサン／1-プロパノール混合溶媒、ヘキサン／2-プロパノール混合溶媒、ヘプタン／メタノール混合溶媒、ヘプタン／エタノール混合溶媒、ヘプタン／1-プロパノール混合溶媒、ヘプタン／2-プロパノール混合溶媒、トルエン／メタノール混合溶媒、トルエン／エタノール混合溶媒、
- 5 トルエン／1-プロパノール混合溶媒、トルエン／2-プロパノール混合溶媒、キシレン／メタノール混合溶媒、キシレン／エタノール混合溶媒、キシレン／1-プロパノール混合溶媒、キシレン／2-プロパノール混合溶媒等を例示することができる。好ましくはヘキサン／メタノール混合溶媒、ヘキサン／エタノール混合溶媒、ヘプタン／メタノール混合溶媒、ヘプタン／エタノール混合溶媒、トルエン／メタノール混合溶媒、トルエン／エタノール混合溶媒、キシレン／メタノール混合溶媒、キシレン／エタノール混合溶媒である。さらに好ましくはヘキサン／メタノール混合溶媒、ヘキサン／エタノール混合溶媒、トルエン／メタノール混合溶媒またはトルエン／エタノール混合溶媒である。最も好ましくはトルエン／エタノール混合溶媒である。
- 10 トルエン／エタノール混合溶媒における、エタノール分率の好ましい範囲は10～50体積％であり、さらに好ましくは15～30体積％である。
- (a)、(b)および(c)を接触させて得られる接触物(e)と、(d)とを接触させる方法、つまり上記の<1>、<3>、<7>の場合において、溶媒(s1)および溶媒(s2)として、共に炭化水素溶媒を用いることもできるが、この場合(a)、(b)および(c)を接触させた後、得られた接触物(e)と粒子(d)とを接触させるまでの時間間隔は短い方が好ましい。時間間隔として好ましくは0～5時間であり、さらに好ましくは0～3時間であり、最も好ましくは0～1時間である。また、接触物(e)と粒子(d)とを接触させる際の温度は、通常-100℃～40℃であり、好ましくは-20℃～
- 20 20℃であり、最も好ましくは-10℃～10℃である。
- 上記の<2>、<5>、<6>、<8>、<9>、<10>、<11>、<12>の場合、上記の非極性溶媒、極性溶媒いずれも使用することができるが、非極性溶媒がより好ましい。というのも、(a)と(c)との接触物や、(a)と(b)との接触物と(c)とが接触した接触物は一般的に非極性溶媒に対し溶
- 30 解性が低いので、これら接触物が生成する時に反応系内に(d)が存在する場

合、生成した接触物が非極性溶媒中に存在するより (d) の表面に析出する方が安定であるため、より固定化されやすくなると考えられるため好ましい。

- 上記 (a)、(b)、(c) 各化合物の使用量は特に制限はないが、各化合物の使用量のモル比率を (a) : (b) : (c) = 1 : y : z のモル比率とすると、y および z が下記式 (1) を実質的に満足することが好ましい。

$$|m - y - 2z| \leq 1 \quad (1)$$

(上記式 (1) において、m は M^I の原子価を表す。)

- 上記式 (1) における y として好ましくは 0.01 ~ 1.99 の数であり、より好ましくは 0.10 ~ 1.80 の数であり、さらに好ましくは 0.20 ~ 1.50 の数であり、最も好ましくは 0.30 ~ 1.00 の数であり、また上記式 (1) における z の同様の好ましい範囲は、m、y および上記式 (1) によって決定される。

- 実際の各化合物の接触処理においては、仮に完全に上記式 (1) を満足するよう各化合物の使用を企図しても、微妙に使用量は変動してしまうことがあり、また未反応で残存してしまう化合物の量等を考慮して適宜使用量を若干増減させることは通常行われることである。ここでいう“式 (1) を実質的に満足する”とは、完全に上記式 (1) を満足せずとも、上記式 (1) を満足するモル比率で各化合物を接触させて得られるような目的物を得ようと企図する場合は含むことを意味する。

- 本発明の改質された粒子の調製において、(a) に対して使用する (d) の量としては、(a) と (d) との接触により得られる粒子に含まれる (a) に由来する典型金属原子が、得られる粒子 1 g に含まれる典型金属原子のモル数にして、0.1 mmol 以上となる量であることが好ましく、0.5 ~ 20 mmol となる量であることがより好ましいので、該範囲になるように適宜決めればよい。

上記のような接触処理の後、反応をより進行させるため、加熱することも好ましく行われる。加熱に際しては、より高温とするため、より沸点の高い溶媒を使用することが好ましく、そのために接触処理に用いた溶媒を他のより沸点の高い溶媒に置換してもよい。

- 本発明の改質された粒子としては、このような接触処理の結果、原料である

(a)、(b)、(c) および/または (d) が未反応物として残存していてもよい。しかし、付加重合体粒子の形成を伴う重合に適用する場合、予め未反応物を除去する洗浄処理を行った方が好ましい。その際の溶媒は、接触時の溶媒と同一でも異なってもよい。

- 5 また、このような接触処理や洗浄処理の後、生成物から溶媒を留去し、その後 25℃以上の温度で減圧下 1 時間～24 時間乾燥を行うことが好ましい。より好ましくは 40℃～200℃の温度で 1 時間～24 時間、さらに好ましくは 60℃～200℃の温度で 1 時間～24 時間、特に好ましくは 60℃～160℃の温度で 2 時間～18 時間、最も好ましくは 80℃～160℃の温度で 4 時間～18 時間乾燥を行うことが好ましい。

- 10 本発明の改質された粒子の製造方法の具体例を、 M^1 が亜鉛原子であり、化合物 (b) がペンタフルオロフェノールであり、化合物 (c) が水であり、粒子 (d) がシリカである場合についてさらに詳細に以下に示す。テトラヒドロフランを溶媒とし、そこへジエチル亜鉛のヘキサン溶液を加え、3℃に冷却し、そこへジエチル亜鉛に対して等モル量のペンタフルオロフェノールを滴下し室温にて 10 分間～24 時間攪拌を行った後、さらにジエチル亜鉛に対して 0.5 倍モル量の水を滴下し室温にて 10 分間～24 時間攪拌する。その後、溶媒を留去し、120℃で減圧下 8 時間乾燥を行う。以上の操作によって得られた固体成分に、テトラヒドロフラン、シリカを加え、40℃で 2 時間攪拌する。
- 20 固体成分をテトラヒドロフランで洗浄した後、120℃で減圧下 8 時間乾燥を行う。かくして本発明の改質された粒子を製造することができる。また、かくして得られる改質された粒子の中で、一般式 [2] の R^1 がハロゲン化炭化水素基である化合物 (b) を用いて得られ、以下の式 [5] 及び [6] を満足する改質された粒子又は [5] 及び [7] を満足する改質された粒子が、重合活性の点で
- 25 好ましい。

$$N/M > 0.9 \quad [5]$$

(式中、N は改質された粒子に含有されるハロゲン原子の物質質量を表し、M は改質された粒子に含有される典型金属原子 M^1 の物質質量を表す。)

$$A/B \geq 0.1 \quad [6]$$

- 30 (式中、A は広角 X 線測定で得られた回折強度プロファイルにおいてブラッグ

角 (2θ) 33° から 37° に頂点を示すハローの積分強度を表し、Bはブラッグ角 (2θ) 18° から 22° に頂点を示すハローの積分強度を表す。)

$$D/C \geq 0.5 \quad [7]$$

- (式中、CはX線吸収微細構造解析法で改質された粒子を測定して得られる動
5 径分布関数において1~2 nmの範囲にある最大ピークのピーク強度を表し、
Dは前記動径分布関数において2.5~3.5 nmの範囲にある最大ピークの
ピーク強度を表す。なお、該動径分布関数は、改質された粒子をX線吸収微細
構造 (XAFS) 解析法で測定し、得られたX線吸収スペクトルから典型金属
原子M^I のK吸収端の広域X線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルを求め
10 、それをフーリエ変換して得るものとする。)

以下に[5]、[6]及び[7]について詳しく説明する。

- 上記式 [5] におけるMは、改質された粒子に含有される周期律表第1、2
、12、14または15族の典型金属原子M^I の物質量を表す。Mは一般に分
析化学で用いられる手法 (例えば「第4版 実験化学講座15 分析」 日本
15 化学会編 丸善 (株) 発行、ページ2、3) で求められるが、これらのうち化
学分析による重量法やスペクトロスコピー (分光分析) が好ましい。操作が簡
便であることからスペクトロスコピーがより好ましく、また、これらのうち微
量金属元素の分析には原子吸光分析 (AAS分析)、または誘導結合プラズマ
発光分析 (ICP分析) が特に好ましい。

- 20 上記式 [5] におけるNは、改質された粒子に含有されるハロゲン原子の物
質量を表す。ハロゲン原子の物質量は、「第4版 実験化学講座15 分析」
日本化学会編 丸善 (株) 発行、ページ218から231に記されているよ
うに重量法、吸光光度法、イオン電極法により求めることができる。

- 本発明の改質された粒子においては、上記式 [5] のとおり、改質された粒
25 子に含有される典型金属原子M^I とハロゲン原子の物質量との比は、0.9を
超えるほどハロゲン原子が多い。該比 (N/M) は好ましくは0.90を超え
る範囲である。

- 本発明で行われる広角X線測定は、例えばX線回折装置として縦型ローター
フレックス ultraX18 ((株) リガク社製) を用いて、下記の条件で
30 測定される。

負荷：50 kV－100 mA

フォーカス：ライン

スキャンモード： $2\theta/\theta$ ($2^\circ/\text{min.}$)

測角範囲： $5^\circ \sim 70^\circ$

- 5 スリット：ダイバージェンススリット 1°
 レシービングスリット 0.15 mm
 スキャッタースリット 1°

検出器：シンチレーションカウンタ

モノクロメーター：グラフアイト

- 10 本発明においては通常、この広角X線測定は、測定サンプルが大気に触れない条件で行われる。

広角X線測定で得られた回折強度プロファイルにおいて、ブラッグ角 (2θ) 33° から 37° に頂点を示すハローの積分強度Aと、ブラッグ角 (2θ) 18° から 22° に頂点を示すハローの積分強度Bを求め、その比A/Bを算出する。

- 15 前記ブラッグ角 (2θ) 33° から 37° に頂点を示すハローは、化合物 (a)、(b) および (c) の接触物に基づくハローと考えられ、一方、前記ブラッグ角 (2θ) 18° から 22° に頂点を示すハローは、粒子 (d) に基づくハローと考えられる。前記積分強度比A/Bがある水準以上にあると、該改質された粒子を用いて得られる付加重合用触媒の活性が高くなり、好ましい。
- 20 本発明において前記積分強度比A/Bは0.1以上であり、好ましくは0.15～1であり、さらに好ましくは0.2～0.8であり、特に好ましくは0.25～0.7である。

- 上記式 [7] は広域X線吸収微細構造 (EXAFS) 解析法を利用した式である。以下に、一般的なX線吸収微細構造 (XAFS) 解析について説明するが、その原理および解析法は、例えば、「日本分光学会測定法シリーズ26 X線吸収微細構造 宇田川康夫編 (1993年)」などの書籍に詳しい。

- X線のビームライン上に物質をおいた場合、物質に照射されたX線強度 (入射X線強度： I_0) と物質を透過してきたX線強度 (透過X線強度： I_t) とから、その物質のX線吸光度が算出される。X線吸光度の増減をモニターしな
- 30

がらX線エネルギーを変化させ、X線吸収スペクトルを測定すると、あるX線エネルギーでX線吸光度の急激な立ち上がり（吸収端）が観測される。吸収端のX線エネルギーは、X線を吸収する原子（吸収原子）の内殻電子が光電子として飛び出すのに必要なエネルギーに対応する。原子にはK殻、L殻、M殻など
5 いろいろな種類の内殻があり、それぞれの内殻電子に対応する吸収端がある。K殻電子は最も内側に存在する電子であり、対応する吸収端はK吸収端と呼ばれる。X線吸収スペクトルにおいて、この吸収端から30～1000 eV程度高エネルギー側の領域に現れる微細な振動構造が広域X線吸収微細構造（EXAFS）といわれる。スペクトル上に現れるこうした微細な振動構造は、X
10 線の吸収により吸収原子から放出される光電子波と、それが周囲の原子（散乱原子）により散乱されて戻ってくる光電子波との干渉効果の結果、引き起こされる。従って、これを詳細に解析することにより吸収原子近傍の局所構造に関する情報が得られる。

X線吸収スペクトルからバックグラウンドを差し引き、さらに吸収原子が孤立していると仮想した場合の振動構造をもたない吸収係数を差し引いて求められるEXAFSスペクトルに適切な領域でフーリエ変換を施すと、吸収原子を中心とした動径分布関数が求まる。この動径分布関数を詳細に吟味することによって、この関数の極大値の位置からは吸収原子と散乱原子との距離に、その強度からは散乱原子の数に関する情報を得ることができ、注目する吸収原子近
20 傍の構造情報を明らかにできる。

該動径分布関数において1～2 nmの範囲にある最大ピークのピーク強度をCとし、2.5～3.5 nmの範囲にある最大ピークのピーク強度をDとし、その比D/Cを算出する。該動径分布関数において1～2 nmの範囲にあるピークは、典型金属原子M^Iに結合している原子①の存在に基づくピークである
25 と考えられ、該動径分布関数において2.5～3.5 nmの範囲にあるピークは、原子①と結合、あるいは原子①に配位している原子②の存在に基づくピークであると考えられる。原子②の存在に基づくピークのピーク強度Dが高くなるということは、典型金属原子M^I近傍に存在する原子②の数が多くなるということであり、これは典型金属原子M^I、原子①、原子②を含む構造がより秩序ある構造になっていることを示していると考えられる。これらのピーク強度
30

の比D/Cがある水準以上にあると、該改質された粒子を用いて得られる付加重合用触媒の活性が高くなり、好ましい。本発明において前記ピーク強度比D/Cは0.5以上であり、好ましくは0.55~1.2であり、さらに好ましくは0.6~0.9である。

- 5 通常、このようなXAFS測定の際、測定サンプルが大気に触れない条件で行われる。

なお、上記の条件を満足する改質された粒子は(1)式において、

$$2 \leq z/y < 3 \quad (2)$$

- を満足し、かつyが好ましくは0.20~0.42の数であり、より好ましくは0.30~0.41の数であり、さらに好ましくは0.35~0.40の数である。zに対するyの比(z/y)は、好ましくは2.2~2.8の数である。
- 10

- また、本発明において、上記(a)、上記(b)および上記(c)を接触させて得られる接触物(e)のうち、下記溶媒(f)に不溶である典型金属化合物成分と、上記粒子(d)とを接触させて得られる改質された粒子も、重合活性の点で好ましい。
- 15

溶媒(f)：テトラヒドロフランの体積をVTとし、ヘキサンの体積をVHとしたときに、以下の式[8]を満足するテトラヒドロフランとヘキサンとの混合溶媒またはテトラヒドロフラン

$$20 \quad 0.5 \geq VH / (VT + VH) \quad [8]$$

ここでいうヘキサン、テトラヒドロフランとしてはいずれも市販品を使用することができる。市販品にシリカゲル、モレキュラシープス等の脱水剤を添加した上澄み液、あるいは脱水产品として市販されているもの(例えば、関東化学(株)社製)が好ましく使用される。

- 25 接触物(e)は、上記の(a)成分、(b)成分および(c)成分を接触させることにより調製される。これらを接触させる順序としては特に限定されることはなく、以下に挙げる順序が挙げられる。

<13> (a)と(b)との接触物と、(c)とを接触させる。

<14> (a)と(c)との接触物と、(b)とを接触させる。

- 30 <15> (b)と(c)との接触物と、(a)とを接触させる。

(d)を含めるとそれぞれ上記<1>、<3>、<7>に対応する。

接触順序として好ましくは、上記の<13>または<15>である。

接触処理条件、すなわち処理温度、処理雰囲気、処理時間、溶媒の使用、不使用、種類、(a)、(b)及び(c)の使用比等は前記した条件と同じである。

このような本発明の典型金属化合物成分は、上記の(a)、(b)および(c)を上記溶媒(f)中で接触させ、析出した不溶物を得ることにより製造することができる。

この製造方法での(a)に対する溶媒(f)の量(VT+VH)は、(a)の物質質量(mol)当たり通常0.5~5リットル、好ましくは0.7~3リットル、より好ましくは1.0~1.5リットルである。上記化合物(a)、(b)および(c)をそれぞれ溶液で使用する場合は、相互に同じ組成でも異なってもよく、全ての化合物を接触させたのちの処理液中の溶媒が上記式[5]を満足していればよい。

また、上記典型金属化合物成分は、既に述べたような種々の溶媒中で上記の(a)、(b)および(c)を接触させて接触物(e)を製造し、その際に使用した溶媒を除去したのち、該接触物(e)を上記溶媒(f)中に投入し、上記溶媒(f)に可溶性成分をろ別などの方法で除去することにより製造することができる。

この製造方法での接触物(e)に対する溶媒(f)の量(VT+VH)は、接触物(e)グラム当たり通常5~100ミリリットル、好ましくは7~50ミリリットル、より好ましくは10~20ミリリットルである。

典型金属化合物成分としては、上記接触物(e)のうち、下記溶媒(f1)に不溶で、下記溶媒(f2)に可溶である典型金属化合物成分がより高活性を生み、好ましい。

溶媒(f1)：テトラヒドロフランの体積をVTとし、ヘキサンの体積をVHとしたときに、以下の式[9-1]を満足するテトラヒドロフランとヘキサンとの混合溶媒

$$0.3 \leq VH / (VT + VH) \leq 0.5 \quad [9-1]$$

溶媒(f2)：テトラヒドロフランの体積をVTとし、ヘキサンの体積をVH

としたときに、以下の式〔9-2〕を満足するテトラヒドロフランとヘキサンとの混合溶媒またはテトラヒドロフラン

$$0.3 > V_H / (V_T + V_H) \quad [9-2]$$

- かかる好ましい典型金属化合物成分は、既に述べたような種々の溶媒中で上記の(a)、(b)および(c)を接触させて接触物(e)を製造し、その際に使用した溶媒を除去したのち、該接触物(e)を上記溶媒(f2)中に投入し、上記溶媒(f2)に不溶な成分をろ別などの方法で除去したのち、上記溶媒(f2)を除去して得られた成分を上記溶媒(f1)中に投入し、上記(f1)に可溶な成分をろ別などの方法で除去することにより製造される。ここで、上記溶媒(f2)に不溶な成分をろ別などの方法で除去したのちの操作としては、上記溶媒(f2)に不溶な成分を除去した溶液(ろ別で得られたろ液など)に対し、上記式〔9-2〕を満足するまで所定量のヘキサンを加え、析出した不溶物をろ別などの方法で得るという操作が簡便であり、好適な方法として採用される。この製造方法での接触物(e)に対する溶媒(f1)の量は、接触物(e)グラム当たり通常2~80ミリリットル、好ましくは5~40ミリリットル、より好ましくは10~12ミリリットルである。接触物(e)に対する溶媒(f2)の量は、接触物(e)グラム当たり通常2~80ミリリットル、好ましくは5~40ミリリットル、より好ましくは9~11ミリリットルである。
- 本発明におけるパラメーター $V_H / (V_T + V_H)$ は、ヘキサンとテトラヒドロフランとの混合溶媒の極性をあらわす指標である。ヘキサン、テトラヒドロフランの E_T^N 値はそれぞれ、 E_T^N (ヘキサン) = 0.009、 E_T^N (テトラヒドロフラン) = 0.207であるから、 $V_H / (V_T + V_H)$ の値が大きいほど混合溶媒の極性は小さくなる。
- 本発明においては、本発明の典型金属化合物成分の上記各製造方法において使用する溶媒(f)や溶媒(f1)、溶媒(f2)の代わりに、それらの E_T^N と等しい極性の他の単独溶媒または他の混合溶媒を用いても良い。
- 上記の典型金属化合物成分と前述の粒子(d)とを接触させることにより改質された粒子が得られる。接触処理条件も前記した接触物(e)と粒子(d)との接触処理条件と同じである。これにより得られた改質された粒子を用いるこ

とにより、より高い重合活性を有する触媒を与えることができる。

また、上記の典型金属化合物成分も付加重合用触媒成分（中でもオレフィン重合用触媒成分）として有用である。かかる典型金属化合物成分を用いて得られる付加重合用触媒の具体例としては、上記の典型金属化合物成分、並びに、

- 5 第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）を接触させて得られる付加重合用触媒が挙げられ、また、上記の典型金属成分、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）、並びに、有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる付加重合用触媒が挙げられ、後者がより高活性であり好ましい。

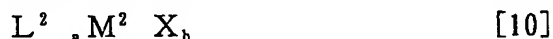
- 10 本発明の改質された粒子は、シングルサイト触媒を形成する遷移金属化合物からなる付加重合用触媒成分を担持させる担体として使用でき、付加重合体粒子の形成を伴う重合に好適に使用される。また、本発明の改質された粒子は、付加重合用触媒成分（中でもオレフィン重合用触媒成分）として有用である。本発明の付加重合用触媒の具体例としては、上記の改質された粒子（A）、並
15 びに、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）を接触させて得られる付加重合用触媒が挙げられ、また、上記の改質された粒子（A）、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）、並びに、有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる付加重合用触媒が挙げられ、後者がより高活性であり好ましい。

- 20 （B）第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物

- 本発明の付加重合用触媒に用いられる第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物（B）としてはシングルサイト触媒を形成する遷移金属化合物が使用され、前記改質された粒子（A）（あるいはさらに有機アルミニウム化合物（C））を活性化用助触媒成分として用いることにより付加重合活性
25 を示す第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物であれば特に制限はない。なお、ここでいうシングルサイト触媒は従来型固体触媒と区別される概念であり、分子量分布が狭く、共重合の場合には組成分布が狭い付加重合体の得られる狭義のシングルサイト触媒のみならず、そのような狭義のシングルサイト触媒と似た調整法で得られる触媒であれば、分子量分布が広い付加重合体や、共重合の場合に組成分布が広い付加重合体の得られる触媒も含まれ
30

る。

かかる遷移金属化合物 (B) としては、下記一般式 [10] で表される遷移金属化合物またはその μ -オキソタイプの遷移金属化合物二量体が好ましい。



- 5 (式中、 M^2 は周期律表第 3 ~ 11 族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。 L^2 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の L^2 は直接または、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結
- 10 ン形アニオン骨格を有する基を除く。) または OR^{II} である (R^{II} は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表し、 R^{II} が複数ある場合それらは互いに同じであっても異なってもよい。)。a は $0 < a \leq 8$ を満足する数を、b は $0 < b \leq 8$ を満足する数を表す。)

- 一般式 [10] において、 M^2 は周期律表 (IUPAC 1989 年) 第 3 ~ 1
- 15 1 族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。その具体例としては、スカンジウム原子、イットリウム原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブウム原子、タンタル原子、クロム原子、鉄原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、サマリウム原子、イッテルビウム原子等が挙げられる。一般式
- 20 [10] における M^2 として好ましくは、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、クロム原子、鉄原子、コバルト原子またはニッケル原子であり、特に好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。

- 一般式 [10] において、 L^2 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する
- 25 基またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の L^2 は同じであっても異なってもよい。また複数の L^2 は直接または炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。

- L^2 におけるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては η^5 -
- 30 (置換) シクロペンタジエニル基、 η^5 - (置換) インデニル基、 η^5 - (置換)

換) フルオレニル基などが挙げられる。具体的に例示すれば、 η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-2-エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-2-イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-3-イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、 η^5 -2-メチルインデニル基、 η^5 -3-メチルインデニル基、 η^5 -4-メチルインデニル基、 η^5 -5-メチルインデニル基、 η^5 -6-メチルインデニル基、 η^5 -7-メチルインデニル基、 η^5 -2-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -3-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -4-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -5-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -6-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -7-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -2, 3-ジメチルインデニル基、 η^5 -4, 7-ジメチルインデニル基、 η^5 -2, 4, 7-トリメチルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-イソプロピルインデニル基、 η^5 -4, 5-ベンズインデニル基、 η^5 -2-メチル-4, 5-ベンズインデニル基、 η^5 -4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-5-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-ナフチルインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -2, 7-ジメチルフルオレニル基、 η^5 -2, 7-tert-ブチルフルオレニル基、およびこれらの置換体等が挙げられる。

なお、本明細書においては、遷移金属化合物の名称については、「 η^5 -」を

省略することがある。

前記ヘテロ原子を含有する基におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子等が挙げられ、かかる基としてはアルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルコキシ基、チオアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルホスフィノ基、アリールホスフィノ基、キレート性配位子、あるいは酸素原子、硫黄原子、窒素原子および／またはリン原子を環内に有する芳香族もしくは脂肪族複素環基が好ましい。

ヘテロ原子を含有する基を具体的に例示すれば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、4-n-プロピルフェノキシ基、2-イソプロピルフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基、4-sec-ブチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、2, 6-ジ-sec-ブチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、2, 6-ジメトキシフェノキシ基、3, 5-ジメトキシフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基、4-ニトロソフェノキシ基、4-ニトロフェノキシ基、2-アミノフェノキシ基、3-アミノフェノキシ基、4-アミノチオフェノキシ基、2, 3, 6-トリクロロフェノキシ基、2, 4, 6-トリフルオロフェノキシ基、チオメトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ピロリル基、ジメチルホスフィノ基、2-(2-オキシ-1-プロピル)フェノキシ基、カテコール、レゾルシノール、4-イソプロピルカテコール、3-メトキシカテコール、1, 8-ジヒドロキシナフチル基、1, 2-ジヒドロキシナフチル基、2, 2'-ビフェニルジオール基、1, 1'-ビ-2-ナフトール基、2, 2'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル基、4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチル-2, 2'-メチレンジフェノキシ基、4, 4', 6, 6'-テトラメチル-2, 2'-イソブチリデンジフェノキシ基等が例示できる。

また、前記ヘテロ原子を含有する基としては下記一般式 [11] で表される基

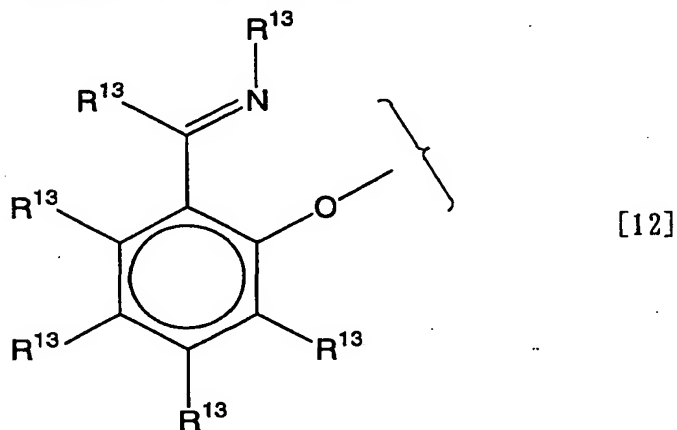
も例示することができる。



- (式中、 R^{12} はそれぞれの場合に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、それらは互いに同じであっても異なっても良く、それら2つ以上が互いに結合していても良く、環を形成していても良い。)

- 前記一般式 [11] における R^{12} の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ベンジル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

さらに前記ヘテロ原子を含有する基としては下記一般式 [12] で表される基も例示することができる。



- (式中、 R^{13} はそれぞれの場合に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素オキシ基、シリル基またはアミノ基を表し、それらは互いに同じであっても異なっても良く、それら2つ以上が互いに結合していても良く、環を形成していても良い。)

- 前記一般式 [12] における R^{13} の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*tert*-ブチル基、2,6-ジメチルフェニル基、2-フルオレニル基、2-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキ

シフェニル基、4-ピリジル基、シクロヘキシル基、2-イソプロピルフェニル基、ベンジル基、メチル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2-クロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

前記キレート性配位子とは複数の配位部位を有する配位子を指し、具体的に例示すれば、アセチルアセトナート、ジイミン、オキサゾリン、ビスオキサゾリン、テルピリジン、アシルヒドラゾン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポルフィリン、クラウンエーテル、クリプタートなどが挙げられる。

前記複素環基の具体例としては、ピリジル基、N-置換イミダゾリル基、N-置換インダゾリル基であり、好ましくはピリジル基である。

シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基同士、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基とヘテロ原子を含有する基、またはヘテロ原子を含有する基同士は、それぞれ、直接連結されていても良く、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。かかる残基として好ましくは、2つの L^2 と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および／またはリン原子である2価の残基であり、さらに好ましくは、2つの L^2 と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および／またはリン原子であり、2つの L^2 と結合する原子間の最小原子数が3以下の2価の残基（これには2つの L^2 と結合する原子が単一の場合を含む。）である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基などの置換アルキレン基、またはシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などの置換シリレン基、または窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などのヘテロ原子などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基またはジメトキシシリレン基

である。

一般式 [10] における X は、ハロゲン原子、炭化水素基または OR^{11} である。特に OR^{11} の場合、重合活性が高いので好ましい。

ハロゲン原子の具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ここでいう炭化水素基としてはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。ここでいう炭化水素基としてはアルキル基、アラ
5 ルキル基、アリール基、アルケニル基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基または炭素原子数 3 ~ 20 のアルケニル基が好ましい。

炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、
10 n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチ
15 ル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソブチル基またはアミル基である。

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフ
20 ルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パーブromoプロピル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラ
25 ルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメ
30 チルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6

ージメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、
5 (2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、
10 (sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基である。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

20 炭素原子数6~20のアリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、
25 3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、
30 n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、

基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。

- 5 これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

- 炭素原子数 3 ~ 20 のアルケニル基としては、例えばアリル基、メタリル基、クロチル基、1, 3-ジフェニル-2-プロペニル基などが挙げられ、より
10 好ましくはアリル基、メタリル基である。

X がハロゲン原子または炭化水素基である場合、X としてより好ましくは塩素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基またはベンジル基である。

- 一般式 [10] における *a* は $0 < a \leq 8$ を満足する数を、*b* は $0 < b \leq 8$ を満足する数を表し、*M*² の価数に応じて適宜選択される。
15

- また、OR¹¹ の R¹¹ としては炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であり、炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基やアリール基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基または炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基が好ましい。これらの具体例は
20 上記に記載されたものと同じものが挙げられる。また、ハロゲン化炭化水素基としてはハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基及びハロゲン化アラルキル基等が挙げられ、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 ハロゲン化アリール基または炭素原子数 7 ~ 20 のハロゲン化アラルキル基が挙げられる。

- 25 ハロゲン化アルキル基の具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、プロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペン
30 タフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル

基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基が挙げられる。

ハロゲン化アリール基の具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニルフェニル基、パーフルオロ-1-ナフチル基、パーフルオロ-2-ナフチル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-トリクロロメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ペンタクロロフェニルフェニル基、パークロロ-1-ナフチル基、パークロロ-2-ナフチル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2, 4-ジブロモフェニル基、2, 6-ジブロモフェニル基、3, 4-ジブロモフェニル基、3, 5-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモフェニル基、ペンタブロモフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブ

モー4-トリブロモメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-
 ペンタブロモフェニルフェニル基、パーブロモ-1-ナフチル基、パーブロモ
 -2-ナフチル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨ
 ドフェニル基、2, 4-ジヨードフェニル基、2, 6-ジヨードフェニル基、
 5 3, 4-ジヨードフェニル基、3, 5-ジヨードフェニル基、2, 4, 6-ト
 リヨードフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨードフェニル基、ペンタヨ
 ドフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-トリヨードメチルフェニ
 ル基、2, 3, 5, 6-テトラヨード-4-ペンタヨードフェニルフェニル基
 、パーヨード-1-ナフチルオキシ基、パーヨード-2-ナフチルオキシ基が
 10 挙げられる。

ハロゲン化アラルキル基の具体例としては、トリス（ペンタフルオロフェニ
 ル）メチル基、ビス（トリフルオロメチル）フェニルメチル基が挙げられる。

R^{11} として特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*ter*
t-ブチル基、イソブチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロブチル基
 15 、フェニル基、2, 6-ジ（*ter*-ブチル）フェニル基、ペンタフルオロ
 フェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ペンタフルオロフェニル
 フェニル基、またはベンジル基である。 R^{11} として特に好ましくはメチル基、
 フェニル基、2, 6-ジ（*ter*-ブチル）フェニル基、ペンタフルオロフ
 ェニル基またはベンジル基であり、最も好ましくはフェニル基である。

20 一般式 [10] で表される遷移金属化合物の内、遷移金属原子がチタン原子、
 ジルコニウム原子またはハフニウム原子である化合物の具体例としては、
 ビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（メチルシクロペン
 タジエニル）チタンジクロライド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）チタ
 ンジクロライド、ビス（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライ
 25 ド、ビス（*ter*-ブチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビ
 ス（1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1
 , 3-ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチ
 ル-2-エチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチ
 ル-3-エチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-メチ
 30 ル-2-*n*-ブチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド、ビス（1-

- メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (1-メチル-2-イソプロピルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、
 ビス (1-メチル-3-イソプロピルシクロペンタジエニル) チタンジクロラ
 イド、ビス (1-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル) チタ
 5 ンジクロライド、ビス (1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエ
 ニル) チタンジクロライド、ビス (1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエ
 ニル) チタンジクロライド、ビス (1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエ
 ニル) チタンジクロライド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタ
 ンジクロライド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロラ
 10 イド、ビス (インデニル) チタンジクロライド、ビス (4, 5, 6, 7-テト
 ラヒドロインデニル) チタンジクロライド、ビス (フルオレニル) チタンジク
 ロライド、ビス (2-フェニルインデニル) チタンジクロライド、ビス [2-
 (ビス-3, 5-トリフルオロメチルフェニル) インデニル] チタンジクロラ
 イド、ビス [2- (4-tert-ブチルフェニル) インデニル] チタンジク
 15 ロライド、ビス [2- (4-トリフルオロメチルフェニル) インデニル] チタ
 ンジクロライド、ビス [2- (4-メチルフェニル) インデニル] チタンジク
 ロライド、ビス [2- (3, 5-ジメチルフェニル) インデニル] チタンジク
 ロライド、ビス [2- (ペンタフルオロフェニル) インデニル] チタンジクロ
 ライド、シクロペンタジエニル (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタン
 20 ジクロライド、シクロペンタジエニル (インデニル) チタンジクロライド、シ
 クロペンタジエニル (フルオレニル) チタンジクロライド、インデニル (フル
 オレニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (インデ
 ニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (フルオレニ
 ル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2-フェニルインデニル)
 25 チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2-フェニルイン
 デニル) チタンジクロライド、
 ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチ
 ルシリレンビス (2-メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジ
 メチルシリレンビス (3-メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド
 30 、ジメチルシリレンビス (2-n-ブチルシクロペンタジエニル) チタンジク

- ロライド、ジメチルシリレンビス (3-n-ブチルシクロペンタジエニル) チ
タンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3-ジメチルシクロペンタジ
エニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシク
ロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジ
5 メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリ
レンビス (2, 3-エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド
、ジメチルシリレンビス (2, 4-エチルメチルシクロペンタジエニル) チタ
ンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 5-エチルメチルシクロペンタ
10 ジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (3, 5-エチルメチ
ルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2,
3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシ
リレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロラ
イド、ジメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタンジ
15 クロライド、ジメチルシリレンビス (インデニル) チタンジクロライド、ジメ
チルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシ
リレンビス (2-tert-ブチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチ
ルシリレンビス (2, 3-ジメチルインデニル) チタンジクロライド、ジメチ
ルシリレンビス (2, 4, 7-トリメチルインデニル) チタンジクロライド、
20 ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-イソプロピルインデニル) チタンジ
クロライド、ジメチルシリレンビス (4, 5-ベンズインデニル) チタンジク
ロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンズインデニル)
チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-フェニルインデニル) チタ
ンジクロライド、ジメチルシリレンビス (4-フェニルインデニル) チタンジ
25 クロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル)
チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-5-フェニルイン
デニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフ
チルインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6,
7-テトラヒドロインデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シク
30 ロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (

メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチル
シリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロラ
イド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル)
5 レニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニ
ル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシ
クロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレ
ン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド
、ジメチルシリレン (インデニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジ
10 メチルシリレンピス (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
(シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタンジク
ロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (フルオ
レニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニルチタントリクロライド、
ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド、シクロペンタジエ
15 ニル (ジメチルアミド) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (フェノ
キシ) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2, 6-ジメチルフェニ
ル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2, 6-ジイソプロピルフェ
ニル) チタンジクロライド、シクロペンタジエニル (2, 6-ジ-tert
-ブチルフェニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニル
20 (2, 6-ジメチルフェニル) チタンジクロライド、ペンタメチルシクロペン
タジエニル (2, 6-ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド、ペンタ
メチルシクロペンタジエニル (2, 6-tert-ブチルフェニル) チタンジ
クロライド、インデニル (2, 6-ジイソプロピルフェニル) チタンジクロラ
イド、フルオレニル (2, 6-ジイソプロピルフェニル) チタンジクロライド
25 、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジク
ロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フ
ェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル)
(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレ
ン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタ
30 ンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert

- ーブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジク

ロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-
ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリ
レン（メチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）
チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3
5 -フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（メチ
ルシクロペンタジエニル）（1-ナフトキシ-2-イル）チタンジクロライド
、ジメチルシリレン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）
チタンジクロライド、ジメチルシリレン（n-ブチルシクロペンタジエニル）
（3-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（n
10 -ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタ
ンジクロライド、ジメチルシリレン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3
-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレ
ン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル
-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（n-ブチルシク
15 ロペンタジエニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタ
ンジクロライド、ジメチルシリレン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（5
-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシ
リレン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルジメチル
シリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレ
20 ン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル
-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（n-ブチルシク
ロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ
）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（n-ブチルシクロペンタジエニル
）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタンジクロライ
25 ド、ジメチルシリレン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミ
ル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（n-ブチルシ
クロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド
、ジメチルシリレン（n-ブチルシクロペンタジエニル）（1-ナフトキシ-
2-イル）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（tert-ブチルシクロ
30 ペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン

- (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テト

- ラメチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェ
ノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタ
ジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタンジクロライ
ド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert
5 -ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド
、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3
-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレ
ン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メト
キシ-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチ
10 ルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノ
キシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジ
エニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチ
ルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェ
ノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタ
15 ジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライド、ジメチルシリ
レン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンジ
クロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3
-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリ
メチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)
20 チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエ
ニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメ
チルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ
チル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン
(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル
25 -2-フェノキシ) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリ
ルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チ
タンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエ
ニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)
チタンジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエ
30 ニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタンジクロ

- ライド、ジメチルシリレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（1-ナフトキシ-2-イル）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（インデニル）（1-ナフトキシ-2-イル）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チ

- タンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3, 5-ジアミル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタンジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（1-ナフトキシ-2-イル）チタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、（メチルアミド）テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、（エチルアミド）テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、（ペンジルアミド）テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、（フェニルフォスファイド）テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）インデニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）テトラヒドロインデニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）フルオレニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）インデニルジメチルシランチタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）テトラヒドロインデニルジメチルシランチタンジクロライド、（tert-ブチルアミド）フルオ

- レニルジメチルシランチタンジクロライド、(ジメチルアミノメチル) テトラ
 メチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノ
 エチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(
- 5 ジメチルアミノプロピル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III)
 ジクロライド、(N-ピロリジニルエチル) テトラメチルシクロペンタジエニ
 ルチタンジクロライド、(B-ジメチルアミノボラベンゼン) シクロペンタジ
 エニルチタンジクロライド、シクロペンタジエニル (9-メシチルボラアント
 ラセニル) チタンジクロライド、2, 2'-チオビス [4-メチル-6-ter
 tert-ブチルフェノキシ] チタンジクロライド、2, 2'-チオビス [4-メ
- 10 チル-6-(1-メチルエチル) フェノキシ] チタンジクロライド、2, 2'
 -チオビス (4, 6-ジメチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2'-
 チオビス (4-メチル-6-tertert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライ
 ド、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tertert-ブチルフェノキシ
) チタンジクロライド、2, 2'-エチレンビス (4-メチル-6-tertert
 15 -ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2'-スルフィニルビス (4
 -メチル-6-tertert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2'
 -(4, 4', 6, 6'-テトラ-tertert-ブチル-1, 1' ビフェノキシ
) チタンジクロライド、(ジ-tertert-ブチル-1, 3-プロパンジアミド
) チタンジクロライド、(ジシクロヘキシル-1, 3-プロパンジアミド) チ
 20 タンジクロライド、[ビス (トリメチルシリル) -1, 3-プロパンジジアミ
 ド] チタンジクロライド、[ビス (tertert-ブチルジメチルシリル) -1,
 3-プロパンジアミド] チタンジクロライド、[ビス (2, 6-ジメチルフェ
 ニル) -1, 3-プロパンジアミド] チタンジクロライド、[ビス (2, 6-
 ジイソプロピルフェニル) -1, 3-プロパンジアミド] チタンジクロライド
 25 、[ビス (2, 6-ジ-tertert-ブチルフェニル) -1, 3-プロパンジア
 ミド] チタンジクロライド、[ビス (トリイソプロピルシリル) ナフタレンジ
 アミド] チタンジクロライド、[ビス (トリメチルシリル) ナフタレンジ
 アミド] チタンジクロライド、[ビス (tertert-ブチルジメチルシリル) ナフタ
 レンジアミド] チタンジクロライド、[ヒドロトリス (3, 5-ジメチルピラ
 30 ザリル) ボレート] チタントリクロライド、[ヒドロトリス (3, 5-ジエチ

ルピラゾリル) ボレート] チタントリクロライド、[ヒドロトリス (3, 5-
 ジーtert-ブチルピラゾリル) ボレート] チタントリクロライド、[トリ
 ス (3, 5-ジメチルピラゾリル) メチル] チタントリクロライド、[トリス
 (3, 5-ジエチルピラゾリル) メチル] チタントリクロライド、[トリス (5
 3, 5-ジーtert-ブチルピラゾリル) メチル] チタントリクロライド、
 などや、これらの化合物のチタンをジルコニウムまたはハフニウムに変更した
 化合物、(2-フェノキシ) を (3-フェニル-2-フェノキシ)、(3-トリ
 リメチルシリル-2-フェノキシ)、または (3-tert-ブチルジメチル
 シリル-2-フェノキシ) に変更した化合物、ジメチルシリレンをメチレン、
 10 エチレン、ジメチルメチレン (イソプロピリデン)、ジフェニルメチレン、ジ
 エチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した
 化合物、ジクロライドをジフルオライド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジ
 メチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド
 、ジエトキシド、ジ-n-プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジ-n-ブト
 15 キシド、ジイソブトキシド、ジ-tert-ブトキシド、ジフェノキシド、ジ
 (ペンタフルオロフェノキシド)、またはジ (2, 6-ジーtert-ブチル
 フェノキシド) に変更した化合物、トリクロライドをトリフルオライド、トリ
 ブロマイド、トリアイオダイド、トリメチル、トリエチル、トリエイソプロピル
 、トリフェニル、トリベンジル、トリメトキシド、トリエトキシド、トリ-n
 20 -プロポキシド、トリエイソプロポキシド、トリ-n-ブトキシド、トリエイソ
 ブトキシド、トリ-tert-ブトキシド、トリフェノキシド、トリ (ペンタフ
 ルオロフェノキシド)、またはトリ (2, 6-ジーtert-ブチルフェノキ
 シド) に変更した化合物などを例示することができる。

一般式 [10] で表される遷移金属化合物のうち、遷移金属原子がニッケル原
 25 子である化合物の具体例としては、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-
 フェニル-5, 5'-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'
 -メチレンビス [(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジ
 ブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-フェニル-5, 5'-ジ-n-プロ
 ピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-
 30 フェニル-5, 5'-ジイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、

- キサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-フェニル-5, 5'-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-フェニル-5, 5'-ジメトキシオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-フェニル-5, 5'-ジエトキシオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-フェニル-5, 5'-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5'-ジ-(2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5'-ジ-(3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5'-ジ-(4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5'-ジ-(2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5'-ジ-(3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-メチル-5, 5'-ジ-(4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ {(4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ {(4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ {(4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ {(4R) - 4-メチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5'-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5'-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5'-ジ-n-プロピルオキサゾリン]、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5'-ジイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) - 4-イソプロピル-5, 5'-ジシクロヘ

- キシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソプロピル- 5, 5 -ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソプロピル- 5, 5 -ジ- (2 -メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソプロピル- 5, 5 -ジ- (3 -メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソプロピル- 5, 5 -ジ- (4 -メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソプロピル- 5, 5 -ジ- (2 -メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソプロピル- 5, 5 -ジ- (3 -メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソプロピル- 5, 5 -ジ- (4 -メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) - 4 -イソプロピルオキサゾリン- 5, 1' -シクロブタン }] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) - 4 -イソプロピルオキサゾリン- 5, 1' -シクロペンタン }] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) - 4 -イソプロピルオキサゾリン- 5, 1' -シクロヘキサン }] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) - 4 -イソプロピルオキサゾリン- 5, 1' -シクロヘプタン }] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソブチル- 5, 5 -ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソブチル- 5, 5 -ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソブチル- 5, 5 -ジ- n -プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソブチル- 5, 5 -ジ-イソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソブチル- 5, 5 -ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソブチル- 5, 5 -ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) - 4 -イソブチル- 5, 5 -ジ- (2 -メチルフェニル) オキサゾ

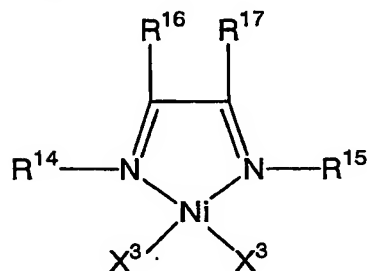
- リン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-イソ
 ブチル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロ
 マイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-イソブチル-5, 5-ジ-
 (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メ
 5 チレンビス [(4R)-4-イソブチル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニ
 ル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R
)-4-イソブチル-5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン]
 ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-イソブチル
 -5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイ
 10 ド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R)-4-イソブチルオキサゾリ
 ン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレン
 ビス [スピロ { (4R)-4-イソブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロペ
 ンタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R
)-4-イソブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジ
 15 ブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R)-4-イソブチルオ
 キサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'
 -メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5, 5-ジメチルオキサ
 ゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-tert
 -ブチル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2
 20 , 2'-メチレンビス [(4R)-4-4-tert-ブチル-5, 5-ジ-
 n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス
 [(4R)-4-tert-ブチル-5, 5-ジ-イソプロピルオキサゾリン
] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-tert
 -ブチル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2
 25 ' -メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5, 5-ジシクロヘキ
 シルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R
)-4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (2-メチルフェニル) オキサゾリ
 ン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-tert
 -ブチル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジ
 30 ブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R)-4-tert-ブチル-5

, 5-ジ- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2
 , 2'-メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (2-
 -メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチ
 レンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (3-メトキシフ
 5 エニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジイソプロ
 20 ピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニ
 25 ケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニル) オキサゾリン
 30] ニッケルジブロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル

- ー5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン}] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ-イソプロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ- (2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1'-シクロブタン}] ニ

- ッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4 R) - 4-ベン
 ジルオキサゾリン-5, 1'-シクロペンタン }] ニッケルジプロマイド、2
 , 2'-メチレンビス [スピロ { (4 R) - 4-ベンジルオキサゾリン-5,
 1'-シクロヘキサン }] ニッケルジプロマイド、2, 2'-メチレンビス [
- 5 スピロ { (4 R) - 4-ベンジルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン }
] ニッケルジプロマイド、および上記各化合物の対掌体などが挙げられる。ま
 た、上記ビスオキサゾリン型化合物の一方のオキサゾリン環の不斉炭素の立体
 配置を逆の配置にした化合物や、これらの化合物のジプロマイドをジフルオラ
 イド、ジクロライド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル
- 10 、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ-n-プロポキ
 シド、ジイソプロポキシド、ジ-n-ブトキシド、ジイソブトキシド、ジ-t
 e r t-ブトキシド、ジフェノキシド、ジ (ペンタフルオロフェノキシド)、
 またはジ (2, 6-ジ-t e r t-ブチルフェノキシド) に変更した化合物な
 どを例示することができる。
- 15 さらにニッケル化合物の具体例としては、[ヒドロトリス (3, 5-ジメチ
 ルピラゾリル) ボレート] ニッケルクロライド、[ヒドロトリス (3, 5-ジ
 エチルピラゾリル) ボレート] ニッケルクロライド、[ヒドロトリス (3, 5
 -ジ-t e r t-ブチルピラゾリル) ボレート] ニッケルクロライドや、これ
 らの化合物のクロライドを、プロマイド、アイオダイド、メチル、エチル、ア
 リル、メタリル、メトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、イソプロポキ
 シド、n-ブトキシド、イソブトキシド、t e r t-ブトキシド、フェノキシ
 シド、ペンタフルオロフェノキシド、または2, 6-ジ-t e r t-ブチルフェ
 ノキシドに変更した化合物が挙げられる。

そしてニッケル化合物として、下記構造式にて示される化合物などが挙げら
 25 れる。



(式中、 R^{14} と R^{15} はそれぞれ 2, 6-ジイソプロピルフェニル基であり、 R^{16} および R^{17} はそれぞれ水素原子またはメチル基あるいは R^{14} と R^{15} とが
いっしょになってアセナフテン基であり、 X^3 はフッ素原子、塩素原子、臭素
原子、よう素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、
5 *n*-ブチル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロ
ポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、フェノキシ
基である。)

また、上記のニッケル化合物において、ニッケルをパラジウム、コバルト、
ロジウム、またはルテニウムに置き換えた化合物も同様に例示することができ
10 る。

一般式 [10] で表される遷移金属化合物のうち、遷移金属原子が鉄である化
合物の具体例としては、2, 6-ビス-[1-(2, 6-ジメチルフェニルイ
ミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライド、2, 6-ビス-[1-(2, 6-ジ
イソプロピルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライド、2, 6-ビ
15 ス-[1-(2-*tert*-ブチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジ
クロライドなどや、これらの化合物のジクロライドを、ジフルオライド、ジブ
ロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジメトキシド、ジエトキシ
ド、ジ-*n*-プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジ-*n*-ブトキシド、ジイ
ソブトキシド、ジ-*tert*-ブトキシド、ジフェノキシド、ジ(ペンタフル
20 オロフェノキシド)、またはジ(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシド
)に変更した化合物が挙げられる。

さらに鉄化合物の具体例としては、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラ
ゾリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジエチルピラゾ
リル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジ-*tert*-ブ
25 チルピラゾリル)ボレート]鉄クロライドなどや、これらの化合物のクロライ
ドを、フルオライド、プロマイド、アイオダイド、メチル、エチル、アリル、
メタリル、メトキシド、エトキシド、*n*-プロポキシド、イソプロポキシド、
n-ブトキシド、イソブトキシド、*tert*-ブトキシド、フェノキシド、ペ
ンタフルオロフェノキシド、または2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ
30 ドに変更した化合物が挙げられる。

また、上記の鉄化合物において、鉄をコバルトまたはニッケルに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

- また一般式 [10] で表される遷移金属化合物の μ -オキソタイプの遷移金属化合物の具体例としては、 μ -オキソビス [イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [イソプロピリデン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド] などが挙げられる。また、これらの化合物のクロライドをフルオライド、ブロマイド、アイオダイド、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、イソプロポキシド、n-ブトキシド、イソブトキシド、tert-ブトキシド、フェノキシド、ペンタフルオロフェノキシド、または2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシドに変更した化合物などを例示することができる。
- 以上に例示した一般式 [10] で表される遷移金属化合物やその μ -オキソタ

イプの遷移金属化合物の他に、遷移金属化合物 (B) として用いられる化合物を例示すると、遷移金属原子がニッケル原子である化合物として塩化ニッケル、臭化ニッケル、よう化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、過塩素酸ニッケル、酢酸ニッケル、トリフルオロ酢酸ニッケル、シアン化ニッケル、蔞酸
5 ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、ビス (アリル) ニッケル、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、ジクロロビス (アセトニトリル) ニッケル、ジクロロビス (ベンゾニトリル) ニッケル、カルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジクロロビス (トリエチルホスフィン) ニッケル、ジアセトビス (ト
10 リフェニルホスフィン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジクロロ [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] ニッケル、ビス [1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] ニッケル、ジクロロ [1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル、ビス [1, 3-
15 ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル、テトラアミンニッケルナイトレート、テトラキス (アセトニトリル) ニッケルテトラフルオロボレート、ニッケルフタロシアニンなどが挙げられる。

同様に、遷移金属原子がバナジウム原子である化合物の具体例としてはバナジウムアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロライド、バナジウムオキシトリクロライドなどが挙げられる。

20 また、遷移金属原子がサマリウム原子である化合物の具体例としてはビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) サマリウムメチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。

遷移金属原子がイッテルビウム原子である化合物の具体例としてはビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) イッテルビウムメチルテトラヒドロフラン
25 などが挙げられる。

これらの遷移金属化合物は一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

以上に例示した遷移金属化合物のうち、本発明で用いる遷移金属化合物 (B) として好ましくは上記の一般式 [10] で表される遷移金属化合物である。中
30 でも、上記一般式 [10] における M^2 が第 4 族原子である遷移金属化合物が好

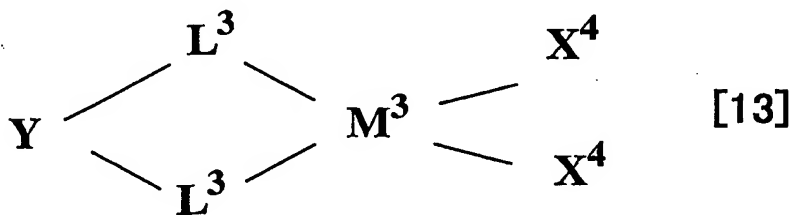
ましく、特に一般式 [10] における L^2 としてシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ持つ遷移金属化合物が好ましい。

さらに、XがOR^{II}の場合、中でも L^2 としてシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を二つ持ち、それらが炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を解して連結されている第4族遷移金属化合物が活性の向上において好ましく、 L^2 として η^5 -（置換）インデニル基を二つ持ち、それらがメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基またはジフェニルシリレン基で連結されているラセミ体の第4族遷移金属化合物が活性の向上においてさらに好ましく、特にラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジフェノキシドが活性の向上において好ましい。

上記一般式 [10] におけるXがOR^{II}である遷移金属化合物は、OR^{II}に対応するR^{II}OHを用意し、それと有機リチウム化合物等の強塩基とを反応させ、得られた化合物と、上記一般式 [10] におけるOR^{II}が塩素原子である遷移金属化合物とを反応させて得られる。

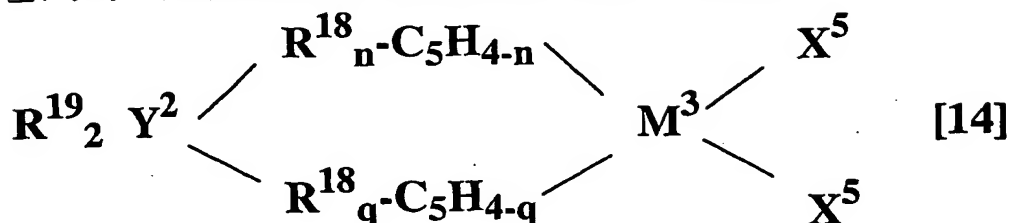
また、さらに上記遷移金属化合物（B）の式[10]で表されるのうち遷移金属化合物から α -オレフィンの立体規則性重合能を有する遷移金属化合物を選ぶことにより α -オレフィンの立体規則性重合を行うことができる。

立体規則性重合能を有する遷移金属化合物としては、下記一般式[13]で表される遷移金属化合物または下記一般式[14]で表される遷移金属化合物が好ましい。



（式中、 M^3 は周期律表第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子であり、 L^3 は η^5 -インデニル基または置換 η^5 -インデニル基であり、2つの L^3 は互いに同じであっても異なってもよい。Yは2つの L^3 を結ぶ架橋基であり、2つの X^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ

基、アリールオキシ基または複素環基である。) または



(式中、 M^3 は周期律表第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子であり、 Y^2 はケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子であり、 $(R^{18}_n - C_5H_{4-n})$ および $(R^{18}_q - C_5H_{4-q})$ はそれぞれ置換 η^5 - シクロペンタジエニル基であり、 n および q はそれぞれ1～3の整数である。各 R^{18} は互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基を示すが、置換 η^5 - シクロペンタジエニル基における R^{18} の位置および／または種類は M^3 を含む対称面が存在しないよう選択される。 R^{19} および X^5 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基であり、 R^{19} および X^5 は全て同じであっても互いに異なってもよい。))。

15 上記一般式[13]または[14]において、 M^3 で示される遷移金属原子も、前記一般式[10]における M^2 と同じように定義される。

上記一般式[13]において、 L^3 は η^5 -インデニル基または置換 η^5 -インデニル基であり、2つの L^3 は互いに同じであっても異なっても良い。 L^3 の具体例としては、 η^5 -インデニル基、 η^5 -メチルインデニル基、 η^5 -ジメチルインデニル基、 η^5 -n-プロピルインデニル基、 η^5 -イソプロピルインデニル基、 η^5 -n-ブチルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルインデニル基、 η^5 -フェニルインデニル基、 η^5 -メチルフェニルインデニル基、 η^5 -ナフチルインデニル基、 η^5 -トリメチルシリルインデニル基、 η^5 -テトラヒドロインデニル基等が挙げられる。

25 上記一般式[13]においてYは、2つのL³を結ぶ架橋基である。架橋基としては、元素の周期律表（IUPAC無機化学命名法改訂版1989）の第14族

- の原子を含む2価の架橋基などが挙げられ、好ましくは、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子を含む2価の架橋基である。より好ましくは、2つの L^3 と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子および/またはスズ原子である2価の架橋基であり、さらに好ましくは、2つの
- 5 L^3 と結合する原子が炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子および/またはスズ原子であり、2つの L^3 と結合する原子間の最小原子数が3以下の2価の架橋基（これには2つの L^3 と結合する原子が単一の場合を含む。）である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基、テトラメチルエチレン基、シリレン
- 10 基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基またはジフェニルシリレン基である。
- 15 上記一般式[13]において2つの X^4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基である。
- これらの例のうちハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基については前記の一般式「10」におけるXにおいて記載したものが挙げられる。
- 20 また、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基については下記のとおりである。
- 置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10
- 25 のアルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基としては、例えばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数1~20の1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数2~20

の2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20の3置換シリル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、またはトリフェニルシリル基である。これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メ
10 トキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてよい。

アルコキシ基としては、炭素原子数1~20のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブ
15 トキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などが挙げられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、または*tert*-ブトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子
20 、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてよい。

アラルキルオキシ基としては、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基が好ましく、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(
25 3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2、3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2、4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2、5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2、6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3、4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3、5-ジメ

チルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル) メトキシ基、
(2, 3, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチル
フェニル) メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル) メトキシ基、
(2, 4, 6-トリメチルフェニル) メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチル
5 フェニル) メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メトキシ
基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(2, 3, 5,
6-テトラメチルフェニル) メトキシ基、(ペンタメチルフェニル) メトキシ
基、(エチルフェニル) メトキシ基、(n-プロピルフェニル) メトキシ基、
(イソプロピルフェニル) メトキシ基、(n-ブチルフェニル) メトキシ基、
10 (sec-ブチルフェニル) メトキシ基、(tert-ブチルフェニル) メト
キシ基、(n-ヘキシルフェニル) メトキシ基、(n-オクチルフェニル) メ
トキシ基、(n-デシルフェニル) メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アント
ラセニルメトキシ基などが挙げられ、より好ましくはベンジルオキシ基である

15 これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子
、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基
、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラル
キルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

アリールオキシ基としては、炭素原子数6~20のアリールオキシ基が好ま
20 しく、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ
基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメ
チルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノ
キシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2
-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4-
25 メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-5-メチルフェノキシ基、2-
tert-ブチル-6-メチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノ
キシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェ
ノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフ

エノキシ基、2-tert-ブチル-3, 4-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 5-ジメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチル-3, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-3, 5, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチル-3, 5-ジメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。

これらのアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

複素環基は複素環を有する基であり、4～8員環の複素環を有する基が好ましく、4～8員環の芳香族複素環を有する基がより好ましい。複素環に含まれるヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。かかる複素環基の具体例としては、例えばインドリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基などが挙げられ、かかる複素環基の具体例としてさらに好ましくはフリル基である。

これらの複素環基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキ

シ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

- 具体例としては、例えば前記した具体例化合物から立体規則性重合能を有する遷移金属化合物の定義に入る化合物も選ばれるが、一般式[13]で表されるものが好ましい。例としてはジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-n-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-n-ヘキシルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-イソブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 4, 7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-n-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-n-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-n-ヘキシルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-イソブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(2-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジク

ロライド、ジフェニルシリレンビス（2-フェニルインデニル）ジルコニウム
 ジクロライド、ジフェニルシリレンビス（2-トリメチルシリルインデニル）
 ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス（2, 4-ジメチルイン
 デニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス（2, 4, 7-
 5 トリメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス
 （2-メチル-4-イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロライド、ジ
 フェニルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウム
 ジクロライド、ジフェニルシリレンビス（2-メチル-4-ナフチルインデニ
 ル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス（2-メチル-4,
 10 5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス
 （4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロライド、な
 どの、一般式[13]における架橋基Yが2置換ケイ素原子である化合物が好まし
 い。

上記一般式[14]において、 $(R^{18}_n - C_5H_{4-n})$ および $(R^{18}_q - C_5H_{4-q})$
 15) はそれぞれ置換 η^5 -シクロペンタジエニル基であり、nおよびqは1~3
 の整数である。各 R^{18} は互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、
 アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラ
 ルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基を示すが、置換 η^5 -シク
 ロペンタジエニル基における R^{18} の位置および／または種類は M^3 を含む対称
 20 面が存在しないよう選択される。

ここでいうハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリ
 ル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基および複素環基
 は、それぞれ上記一般式[13]において説明したと同様である。 R^{18} として好ま
 しくは、アルキル基または複素環基である。

25 nおよびqはそれぞれ1~3の整数である。

かかる R^{18} を有し、置換 η^5 -シクロペンタジエニル基における R^{18} の位
 置および／または種類はMを含む対称面が存在しないよう選択される $(R^{18}_n$
 $-C_5H_{4-n})$ または $(R^{18}_q - C_5H_{4-q})$ としては、例えば
 2-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2
 30 -n-プロピルシクロペンタジエニル基、2-イソプロピルシクロペンタジエ

ニル基、2-n-ブチルシクロペンタジエニル基、2-イソブチルシクロペン
 タジエニル基、2-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、2-n-ヘキ
 シルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、3-エチ
 ルシクロペンタジエニル基、3-n-プロピルシクロペンタジエニル基、3-
 5 イソプロピルシクロペンタジエニル基、3-n-ブチルシクロペンタジエニル
 基、3-イソブチルシクロペンタジエニル基、3-tert-ブチルシクロペ
 ンタジエニル基、3-n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、2, 3-ジメチ
 ルシクロペンタジエニル基、2, 3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2,
 3-ジ-n-プロピルシクロペンタジエニル基、2, 3-ジイソプロピルシク
 10 ロペンタジエニル基、2, 3-ジ-n-ブチルシクロペンタジエニル基、2,
 3-ジイソブチルシクロペンタジエニル基、2, 3-ジ-tert-ブチルシ
 クロペンタジエニル基、2, 3-ジ-n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、
 2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2, 4-ジエチルシクロペンタジ
 エニル基、2, 4-ジ-n-プロピルシクロペンタジエニル基、2, 4-ジイ
 15 ソプロピルシクロペンタジエニル基、2, 4-ジ-n-ブチルシクロペンタジ
 エニル基、2, 4-ジイソブチルシクロペンタジエニル基、2, 4-ジ-tert
 -ブチルシクロペンタジエニル基、2, 4-ジ-n-ヘキシルシクロペン
 タジエニル基、3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル基、3, 5-ジエチル
 シクロペンタジエニル基、3, 5-ジ-n-プロピルシクロペンタジエニル基
 20 、3, 5-ジイソプロピルシクロペンタジエニル基、3, 5-ジ-n-ブチル
 シクロペンタジエニル基、3, 5-ジイソブチルシクロペンタジエニル基、3
 , 5-ジ-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、3, 5-ジ-n-ヘキ
 シルシクロペンタジエニル基、2-エチル-3-メチルシクロペンタジエニル
 基、2-メチル-3-エチルシクロペンタジエニル基、2-メチル-3-n-
 25 プロピルシクロペンタジエニル基、2-メチル-3-イソプロピルシクロペン
 タジエニル基、2-エチル-3-イソプロピルシクロペンタジエニル基、2-
 メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル基、2-メチル-3-イソブチ
 ルシクロペンタジエニル基、2-メチル-3-tert-ブチルシクロペンタ
 ジエニル基、2-メチル-3-n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、2-エ
 30 チル-4-メチルシクロペンタジエニル基、2-メチル-4-エチルシクロペ

ンタジエニル基、2-メチル-4-n-プロピルシクロペンタジエニル基、2-メチル-4-イソプロピルシクロペンタジエニル基、2-エチル-4-イソプロピルシクロペンタジエニル基、2-メチル-4-n-ブチルシクロペンタジエニル基、2-メチル-4-イソブチルシクロペンタジエニル基、2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、2-メチル-4-n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、3-エチル-5-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル基、3-メチル-5-n-プロピルシクロペンタジエニル基、3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル基、3-エチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル基、3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル基、3-メチル-5-イソブチルシクロペンタジエニル基、3-メチル-5-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、3-メチル-5-n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2-(2-フリル)-3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2-(2-フリル)-4, 5-ジメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

上記一般式[14]において、 Y^2 は炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子であり、好ましくは炭素原子またはケイ素原子である。

上記一般式[14]において、 R^{19} および X^5 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基であり、 R^{19} および X^5 は全て同じであっても互いに異なってもよい。ここでいうハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基および複素環基としてはそれぞれ、すでに R^{18} として説明したものと同様である。

R^{19} として好ましくは、それぞれ水素原子またはアルキル基である。

X^5 として好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基またはアルコキシ基である。これらの例は一般式[10]のXの説明において記載されたものと同様である。

上記一般式[14]で表される遷移金属化合物の具体例としては、上記の一般式

[10]で表される遷移金属化合物の具体例から一般式[14]に該当するものが例示されるが、好ましくはジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル）（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（3-メチルシクロペンタジエニル）（4-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（4-tert-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチルシリレンシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）（2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（シクロペンタジエニル）（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（3-メチルシクロペンタジエニル）（4-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（4-tert-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、メチレン（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）（2, 4, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、などが挙げられる。

また、上記のジルコニウム化合物において、ジルコニウム原子をチタン原子、ハフニウム原子に置き換えた化合物も同様に例示することができる。

(C) 有機アルミニウム化合物

本発明の付加重合用触媒に使用される成分 (C) 有機アルミニウム化合物としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。好ましくは、下記一般式 [15] で示される有機アルミニウム化合物である。



(式中、 R^{20} は炭化水素基を表し、全ての R^{20} は同一であっても異なってもよい。 Y^3 は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、またはアリアルオキシ基を表し、全ての Y^3 は同一であっても異なってもよい。 c は $0 < c \leq 3$ を満足する数を表す。)

- 10 有機アルミニウム化合物を表す一般式 [15] における R^{20} として好ましくは炭素原子数 1～24 の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数 1～24 のアルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、ノルマルオクチル基等が挙げられ、好ましくはエチル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルヘキシル基またはノルマルオクチル基である。

また、 Y^3 がハロゲン原子である場合の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子である。

- 20 Y^3 におけるアルコキシ基としては炭素原子数 1～24 のアルコキシ基が好ましく、具体例としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などが挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基または *tert*-ブトキシ基である。

- 25 Y^3 におけるアリアルオキシ基としては炭素原子数 6～24 のアリアルオキシ基が好ましく、具体例としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-
- 30

ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-
トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-
トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4,
5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、
5 2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチル
フェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピ
ルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-
ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェ
ノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラ
10 デシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。

Y^3 におけるアラルキルオキシ基としては炭素原子数7~24のアラルキルオ
キシ基が好ましく、具体例としては、例えばベンジルオキシ基、(2-メチル
フェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェ
ニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-
15 ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、
(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メ
トキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメ
チルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基
、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチ
20 ルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、
(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラ
メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メ
トキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキ
シ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メト
25 キシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メ
トキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニ
ル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニ
ル)メトキシ基、(*n*-テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキ
シ基、アントラセニルメトキシ基などが挙げられ、好ましくはベンジルオキシ
30 基である。

一般式 [15] で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメ
チルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニ
ウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ
ノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム等のトリ
アルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニ
5 ユムクロライド、ジノルマルプロピルアルミニウムクロライド、ジノルマルブ
チルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジノル
マルヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド
；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ノル
10 マルプロピルアルミニウムジクロライド、ノルマルブチルアルミニウムジクロ
ライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ノルマルヘキシルアルミニウ
ムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウ
ムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジノルマルプロピルア
ルミニウムハイドライド、ジノルマルブチルアルミニウムハイドライド、ジイ
15 ソブチルアルミニウムハイドライド、ジノルマルヘキシルアルミニウムハイド
ライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；トリメトキシアルミニウム
、トリエトキシアルミニウム、トリ（tert-ブトキシ）アルミニウム等の
トリアルコキシアルミニウム；メチル（ジメトキシ）アルミニウム、メチル（
ジエトキシ）アルミニウム、メチル（ジ-tert-ブトキシ）アルミニウム
20 等のアルキル（ジアルコキシ）アルミニウム；ジメチル（メトキシ）アルミニ
ウム、ジメチル（エトキシ）アルミニウム、ジメチル（tert-ブトキシ）
アルミニウム等のジアルキル（アルコキシ）アルミニウム；トリフェノキシア
ルミニウム、トリス（2，6-ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、ト
リス（2，6-ジフェニルフェノキシ）アルミニウム等のトリアリールオキシ
25 アルミニウム；メチル（ジフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（2，6-
ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（2，6-ジフェニル
フェノキシ）アルミニウム等のアルキル（ジアリールオキシ）アルミニウム；
ジメチル（フェノキシ）アルミニウム、ジメチル（2，6-ジイソプロピルフェ
ノキシ）アルミニウム、ジメチル（2，6-ジフェニルフェノキシ）アルミ
30 ニウム等のジアルキル（アリールオキシ）アルミニウム等を例示することがで

きる。

これらの内、好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、さらに好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウムまたはトリノルマルオクチルアルミニウムであり、特に好ましくはトリイソブチルアルミニウムまたはトリノルマルオクチルアルミニウムである。

これらの有機アルミニウム化合物は一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

成分（B）の使用量は、成分（A）1 gに対し通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ molであり、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ molである。また成分（C）の使用量は、成分（B）遷移金属化合物の遷移金属原子に対する成分（C）有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子のモル比（C）／（B）として、0.01～10,000であることが好ましく、0.1～5,000であることがより好ましく、1～2,000であることが最も好ましい。

本発明の付加重合用触媒としては、成分（A）および成分（B）、場合によってはさらに成分（C）を予め接触させて得られた反応物を用いてもよく、重合反応装置中に別々に投入して用いてもよい。成分（A）、（B）および（C）を用いる場合には、それらの内の任意の2つの成分を予め接触させて、その後もう一つの成分を接触させてもよい。

α -オレフィンの立体規則性重合を行う場合、成分（A）、成分（B）および成分（C）をあらかじめ接触させて得られた触媒を使用するのが好ましい。

接触は、重合用反応器とは別の触媒調製用反応器中で行ってもよいし、モノマーやコモノマーを導入していない重合用反応器中で行ってもよい。また、この接触は、成分（A）、成分（B）および成分（C）を同時に触媒調製用反応器もしくは重合用反応器に投入して行ってもよいし、それらを任意の順序で逐次的に投入して行ってもよい。成分（A）、成分（B）および成分（C）の接触条件に特に制限はないが、接触温度は好ましくは $-5 \sim 90^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $5 \sim 40^\circ\text{C}$ である。

触媒を重合槽に供給する方法としては通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する、あるいは溶媒に

稀釈して、スラリー状態で供給する等の方法を用いることができる。各触媒成分は個別に供給してもよいし、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

各触媒成分を触媒調製用反応器もしくは重合用反応器に供給する方法も、特に制限されるものではない。各成分を固体状態で供給する方法、水分や酸素等の触媒成分を失活させる成分を十分に取り除いた炭化水素溶媒に溶解させた溶液状態、または懸濁もしくはスラリー化させた状態で供給する方法等が挙げられる。このときの溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、またはメチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素が挙げられ、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素が好ましい。

各触媒成分を溶液状態、または懸濁もしくはスラリー化させた状態で供給する場合、成分(A)の濃度は、通常0.01~1000g/リットル、好ましくは0.1~500g/リットルである。成分(C)の濃度は、Al原子換算で通常0.0001~100モル/リットル、好ましくは0.01~10モル/リットルである。成分(B)の濃度は、遷移金属原子換算で通常0.0001~1000ミリモル/リットル、好ましくは0.01~50ミリモル/リットルである。

重合方法も特に限定されるものではなく、ガス状のモノマー中での気相重合、溶媒を使用する溶液重合、スラリー重合等が可能である。溶液重合、またはスラリー重合に用いる溶媒としては、ブタン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、またはメチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素溶媒が挙げられ、あるいはオレフィン自身を溶媒に用いる(バルク重合)ことも可能である。重合方法は、回分式重合、連続式重合のいずれでも可能であり、さらに重合を反応条件の異なる2段階以上に分けて行っても良い。重合時間は、一般に、目的とするオレフィン重合体の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間~20時間の範囲を取ることができる。

本発明は、付加重合体粒子の形成を伴う重合(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に特に好適に適用される。

スラリー重合は、公知のスラリー重合方法、重合条件に従って行えばよいが、それらに限定される事はない。スラリー法における好ましい重合方法として、モノマー（およびコモノマー）、供給物、稀釈剤などを必要に応じて連続的に添加し、かつ、ポリマー生成物を連続的または少なくとも周期的に取出す連続式反応器が含まれる。反応器としては、ループ反応器を使用する方法や攪拌反応器を使用する方法を挙げることが出来る。また、反応器が異なったり、反応条件が異なる複数の攪拌反応器を直列または並列またはこれらの組合せなどが挙げられる。

稀釈剤としては、例えばパラフィン、シクロパラフィンまたは芳香族炭化水素のような不活性稀釈剤（媒質）を用いることができる。重合反応器または反応帯域の温度は、通常約0℃～約150℃、好ましくは30℃～100℃の範囲をとることができる。圧力は通常約0.1MPa～約10MPaに変化させることができ、好ましくは0.5MPa～5MPaである。触媒を懸濁状態に保持し、媒質および少なくとも一部のモノマーおよびコモノマーを液相に維持し、モノマーおよびコモノマーを接触させることができる圧力をとることができる。従って、媒質、温度、および圧力は、付加重合体が固体粒子として生成され、その形態で回収されるように選択すればよい。

付加重合体の分子量は反応帯域の温度の調節、水素の導入等、公知の各種の手段によって制御することができる。

各触媒成分、モノマー（およびコモノマー）は、公知の任意の方法によって、任意の順序で反応器、または反応帯域に添加できる。例えば、各触媒成分、モノマー（およびコモノマー）を反応帯域に同時に添加する方法、逐次に添加する方法等を用いることができる。所望ならば、各触媒成分はモノマー（およびコモノマー）と接触させる前に、不活性雰囲気中において予備接触させることができる。

気相重合は、公知の気相重合方法、重合条件に従って行えばよいが、それらに限定されることはない。気相重合反応装置としては、流動層型反応槽、好ましくは、拡大部を有する流動層型反応槽が用いられる。反応槽内に攪拌翼が設置された反応装置でも何ら問題はない。

各成分を重合槽に供給する方法としては通常、窒素、アルゴン等の不活性ガ

ス、水素、エチレン等を用いて、水分のない状態で供給する、あるいは溶媒に溶解または稀釈して、溶液またはスラリー状態で供給する等の方法を用いることができる。各触媒成分は個別に供給してもよいし、任意の成分を任意の順序にあらかじめ接触させて供給してもよい。

- 5 重合条件として、温度は重合体が熔融する温度未満、好ましくは $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $30^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲である。さらに最終製品の溶融流動性を調節する目的で、水素を分子量調節剤として添加しても構わない。また、重合に際して、混合ガス中に不活性ガスを共存させてもよい。

- 10 本発明においては、このような重合（本重合）の実施前に以下に述べる予備重合を行ってもかまわない。

- 予備重合は、改質された粒子（A）および遷移金属化合物（B）の存在下、あるいはさらに有機アルミニウム化合物（C）の存在下、少量のオレフィンを供給して実施され、スラリー状態で行うのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、
15 、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンのような不活性炭化水素を挙げることができる。また、スラリー化に際し、不活性炭化水素溶媒の一部または全部に変えて液状のオレフィンを用いることができる。

- 予備重合時の有機アルミニウム化合物（C）の使用量は、遷移金属化合物（
20 B）1モル当たり、 $0.5\sim 700$ モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、 $0.8\sim 500$ モルが好ましく、 $1\sim 200$ モルが特に好ましい。

また、予備重合されるオレフィンの量は、改質された粒子1g当たり通常 $0.01\sim 1000$ g、好ましくは $0.05\sim 500$ g、特に好ましくは $0.1\sim 200$ gである。

- 25 予備重合を行う際のスラリー濃度は、 $0.1\sim 50$ g—上記の改質された粒子／リットル—溶媒が好ましく、特に $0.5\sim 20$ g—上記の改質された粒子／リットル—溶媒が好ましい。予備重合温度は、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に $0^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、予備重合中の気相部でのオレフィンの分圧は、 $0.001\text{MPa}\sim 2\text{MPa}$ が好ましく、特に $0.01\text{MPa}\sim 1$
30 MPa が好ましいが、予備重合の圧力、温度において液状であるオレフィンに

ついては、この限りではない。さらに、予備重合時間に特に制限はないが、通常2分間から15時間が好適である。

予備重合を実施する際、上記の改質された粒子(A)、遷移金属化合物(B)、有機アルミニウム化合物(C)、オレフィンを供給する方法としては、上記の改質された粒子(A)と、遷移金属化合物(B)とを接触させておいた後、あるいは必要に応じて有機アルミニウム化合物(C)をも接触させておいた後オレフィンを供給する方法、上記の改質された粒子(A)と、遷移金属化合物(B)およびオレフィンとを接触させておいた後、有機アルミニウム化合物(C)を供給する方法、オレフィン存在下、有機アルミニウム化合物(C)および遷移金属化合物(B)を接触させた後、上記の改質された粒子(A)を供給する方法などのいずれの方法を用いても良いが、上記の改質された粒子(A)と有機アルミニウム化合物(C)とを接触させる際にはオレフィンが予め存在している方が好ましい。また、オレフィンの供給方法としては、重合槽内が所定の圧力になるように保持しながら順次オレフィンを供給する方法、或いは所定のオレフィン量を最初にすべて供給する方法のいずれの方法を用いても良い。また、得られる重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

本発明においては、このようにして予備重合して得られたものについて、触媒成分として、あるいは触媒として使用する。本発明に係る予備重合済の触媒成分は、上記の改質された粒子(A)、並びに第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)を接触させて得られる付加重合用触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒成分、あるいは、上記の改質された粒子(A)、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)、並びに有機アルミニウム化合物(C)を接触させて得られる付加重合用触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒成分である。また本発明に係る予備重合済の触媒は、上記の改質された粒子(A)、並びに第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)を接触させて得られる付加重合用触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる付加重合用触媒、あるいは、上記の改質された粒子(A)、第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)

）、並びに有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる付加重合用触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる付加重合用触媒である。本発明に係る該予備重合済付加重合用触媒成分を用いる触媒は、該予備重合済付加重合用触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物（C）を接触させて得られる付加重合用触媒である。

重合に使用するモノマーとしては、炭素原子数2～20のオレフィン、ジオレフィン、環状オレフィン、アルケニル芳香族炭化水素、極性モノマー等を挙げることができ、同時に2種以上のモノマーを用いることもできる。

これらの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のオレフィン；1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-
15 -オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,5-シクロオクタジエン、5,8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シクロオクタジエン、1,3-シクロヘキサ
20 ジエン等のジオレフィン；ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-ベンジル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテ
25 トラシクロドデセン、5-アセチル-2-ノルボルネン、5-アセチルオキシ-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-テトラシクロドデセン、8-シアノ
30 テトラシクロドデセン等の環状オレフィン；スチレン、2-フェニルプロピレ

ン、2-フェニルブテン、3-フェニルプロピレン等のアルケニルベンゼン、
p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチル
スチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、 α -メチルスチレン、
2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルス
チレン、3, 5-ジメチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、1,
1-ジフェニルエチレン、p-第3級ブチルスチレン、p-第2級ブチルスチ
レンなどのアルキルスチレン、ジビニルベンゼン等のビスアルケニルベンゼン
、1-ビニルナフタレン等のアルケニルナフタレン等のアルケニル芳香族炭化
水素；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、
無水イタコン酸、ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボ
ン酸等の α , β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチ
ウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩、アクリル酸メチル、アク
リル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル
酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、
メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル
、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α , β -不飽和カル
ボン酸エステル、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸、酢酸ビニ
ル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸
ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル、
アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジル
エステル等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル等の極性モノマーなどが挙
げられる。

本発明は、これらのモノマーの単独重合または共重合に適用される。共重合
体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンと
1-ブテン、エチレンと1-ヘキセン、エチレンと1-オクテン、プロピレン
と1-ブテン、エチレンとプロピレンとブテン、エチレンとプロピレンと1-
ヘキセン等が例示されるが、本発明はこれらに限定されるべきものではない。

α -オレフィンを前記した立体規則性を有する触媒を用いての重合において
、使用するモノマーは、上記した中で炭素原子数3~20の α -オレフィンが
用いられる。

また、該 α -オレフィンと、該 α -オレフィンと共重合しうるモノマーとの共重合も好適に実施される。該 α -オレフィンと共重合しうるモノマーとして上記したエチレンやジオレフィン化合物などを挙げるができる。

5 立体規則性重合は、特にアイソタクチック立体規則性 α -オレフィン重合体の製造に好適であり、アイソタクチック立体規則性プロピレン重合体の製造に特に好適である。

かかるアイソタクチック立体規則性プロピレン重合体の具体例としては、プロピレンの単独重合体；プロピレンと結晶性を失わない程度の量のエチレンおよび／または炭素原子数4～12の α -オレフィン等のモノマーとのランダム共重合体；あるいはプロピレンを単独重合またはプロピレンとエチレンもしくは炭素原子数4～12の α -オレフィンとを共重合（これを「前段重合」と称する）させた後に炭素原子数3～12の α -オレフィンとエチレンとを1段もしくは多段で重合（これを「後段重合」と称する）して製造するブロック共重合体等が挙げられる。ランダム共重合体で結晶性を失わない程度の量とはモノマーの種類により異なるが、例えばエチレンの場合、共重合体中のエチレンから誘導される繰り返し単位の量は通常10重量%以下、1-ブテン等の他の α -オレフィンの場合、共重合体中の α -オレフィンから誘導される繰り返し単位の量は通常30重量%以下、好ましくは10重量%以下である。ブロック共重合体における前段重合の場合は、例えばエチレンの重合量は通常10重量%以下、好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下であり、 α -オレフィンの重合量は通常15重量%以下、好ましくは10重量%以下であり、後段重合の場合は、エチレンの重合量は通常20～80重量%、好ましくは30～50重量%である。

25 共重合体を構成するモノマーの組み合わせの具体例としては、プロピレンとエチレン、プロピレンと1-ブテン、プロピレンと1-ヘキセン、プロピレンと1-オクテン等の組み合わせが例示されるが、本発明はこれらに限定されるべきものではない。

アイソタクチック立体規則性の尺度としては、アイソタクチック・ペンタッド分率が用いられる。

30 これについては、A. ZambelliらによってMacromolecu

- les, 6, 925 (1973) に発表されている方法、すなわち ^{13}C -NMRを使用して測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック連鎖、換言すればプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、
- 5 NMR吸収ピークの帰属に関しては、その後発刊されたMacromolecules, 8, 687 (1975) に基づいて行うものである。アイソタクチック・ペンタッド分率は「mmmm」と略記することがある。理論的なmmmmの上限值は1.000である。

- α -オレフィン、特にプロピレンの立体規則性重合を行う場合、得られる立
- 10 体規則性 α -オレフィン重合体は、mmmmが0.900以上（より好ましくは0.940以上、さらに好ましくは0.955以上）のものが好ましい。

実施例

- 以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発
- 15 明はこれらに限定されるものではない。実施例中の各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

- (1) 共重合体における α -オレフィンから誘導される繰返し単位の含有量は、赤外分光光度計（日本分光工業社製 FT-IR 7300）を用い、エチレンと α -オレフィンの特性吸収より検量線を用いて求め、炭素原子1000
- 20 個当たりの短鎖分岐数（SCB）として表した。

- (2) 極限粘度＝ $[\eta]$ ：ウベローデ型粘度計を用い、135℃でテトラリン溶液中で測定した（単位：dl/g）。

- (3) メルトフローレート＝MFR：JIS K7210-1995に規定された方法に従い、190℃にて荷重21.18N（2.16kg）で測定した
- 25 メルトフローレート値である（単位：g/10分）。

- (4) スウェル比＝SR：MFR測定時に得られたストランド径をダイの内径である2.095mmで除した値である。

- (5) メルトフローレート比＝MFRR：JIS K7210-1995に規定された方法に従い、190℃、荷重211.82N（21.60kg）で測
- 30 定されたメルトフローレート値を、荷重21.18N（2.16kg）で測定

されたメルトフローレート値 (MFR) で除した値である。

上記メルトフローレート測定についてはすべて、予め酸化防止剤を 1000 ppm 配合した重合体を用いた。

(6) 分子量および分子量分布

- 5 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記の条件で測定した。検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。分子量分布は重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) で評価した。

機種： ミリポアウォーターズ社製 150C型

カラム： TSK-GEL GMH-HT 7.5×600×2本

- 10 測定温度：140℃

溶媒： オルトジクロロベンゼン、

測定濃度：5mg/5ml

ただし、実施例6～12および17は、

カラムTSK-GEL GMH6-HT 7.5×300×3本を使用して測

- 15 定を行い、実施例67～69ではカラム、測定温度及び測定濃度を以下の条件で行った。

カラム：Shodex AT806-M/S

測定温度：145℃ 設定

測定濃度：8mg/8ml O-ジクロロベンゼン

- 20 (7) 元素分析

Zn：試料を硫酸水溶液 (1mol/リットル) に投じたのち超音波をあてて金属成分を抽出した。得られた液体部分についてICP発光分析法により定量した。

- 25 F：酸素を充填させたフラスコ中で試料を燃焼させて生じた燃焼ガスを水酸化ナトリウム水溶液 (10%) に吸収させ、得られた当該水溶液についてイオン電極法を用いて定量した。

(8) 重合体のフィルム成形

- 重合で得られた重合体パウダー0.030kgに、酸化防止剤としてイルガノックス1076 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) を1500ppm、中和剤としてステアリン酸カルシウムを500ppmとなるよう配合した
- 30

ものを、下記の成形条件でインフレーションフィルム成形法にて、厚み $15\mu\text{m}$ のフィルムを製造し、フィルム外観としてフィッシュアイの発生度合いを調べた。

押出機：単軸スクリー $20\text{mm}\phi$ 、スクリー回転数： 16rpm 、ダイ：
5 $25\text{mm}\phi$ 、リップ幅： 0.7mm 、引取り速度： $5.5\text{m}/\text{分}$ 、温度： 170°C

(9) 広角X線測定

試料と、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製 カプトン-H）を貼り付けたセルを窒素袋へ入れた後、窒素置換した。試料をセルへ詰めた後、密栓
10 し、セルを取り出しX線測定装置に装着した。広角X線測定は下記の通り行った。

X線回折装置：縦型ローターフレックス UltraX18（（株）リガク社製）

15 負荷： $50\text{kV}-100\text{mA}$
フォーカス：ライン
スキャンモード： $2\theta/\theta$ ($2^\circ/\text{min.}$)
測角範囲： $5^\circ\sim70^\circ$
スリット：ダイバージェンススリット 1°
レシーピングスリット 0.15mm
20 スキャッタースリット 1°
検出器：シンチレーションカウンター
モノクロメーター：グラフアイト

(10) XAFS測定方法

①測定試料の調製

- 25 (i) ポリエステルシートの中央部を切り抜いて除き、ポリイミドフィルム（カプトン-H、東レ・デュポン社製）フィルムを貼り付けた。
(ii) この上へ同様に中央部を切り抜いて除いたポリエステル（PET）シートを貼り付けた。
(iii) この切り抜いて除いた部分に試料を敷き詰めた。
30 (iv) その上から中央部を切り抜いて除いたポリエステル（PET）シートに

ポリイミドフィルム（カプトン、東レ・デュポン社製）を貼り付けたものを貼り付け、測定試料とした。

上記操作のうち、(iii) および (iv) は窒素ガス雰囲気下で行った。

②測定

- 5 試料中のZn原子のK吸収端XAFS測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設ビームライン10B（BL-10B）のXAFS測定装置で実施した。Si（311）チャンネルカット分光結晶を用い、入射X線強度（ I_0 ）は検出ガスに窒素を使用した17cmのイオンチェンパー、透過X線強度（ I_t ）は、検出ガスに窒素50%とアルゴン50%の混合ガスを使用した31cmのイオンチェンパーを用いて、常温下で測定した。
- 10 また、この際の測定領域、測定点の間隔、及び測定点1点当りの積算時間の設定は以下の通りである。
- ・入射X線のエネルギー（E）が9160 eVから9610 eVまでの区間を、6.43 eV間隔で各点1秒積算（測定点数は70点）
 - 15 ・入射X線のエネルギー（E）が9610 eVから9760 eVまでの区間を、1 eV間隔で各点1秒積算（測定点数は150点）
 - ・入射X線のエネルギー（E）が9760 eVから10160 eVまでの区間を、2.5 eV間隔で各点2秒積算（測定点数は160点）
 - ・入射X線のエネルギー（E）が10160 eVから10760 eVまでの区間を、6 eV間隔で各点2秒積算（測定点数は101点）。なお、エネルギーの校正は、金属銅のK吸収端のX線吸収端近傍構造（XANES）スペクトルにおいて現れるプレエッジピークのエネルギー値（8980.3 eV）の位置において、分光結晶の角度を24.934度として行った。
- 20

EXAFSの解析方法

- 25 試料中のZn原子のK吸収端エネルギー E_0 は9663 eVであった。なお、 E_0 は、XANESスペクトルにおいて、その一階微分係数が最大となるエネルギー値である。

吸収端よりも低いエネルギー域の吸収係数にVictoreenの式（ $A\lambda^3 - B\lambda^4 + C$ ； λ は入射X線の波長、A、B、Cは任意の定数）を最小自乗法

30 で当てはめて決定したバックグラウンドを差し引き、引き続いて重み付きCub

i c Spline法により孤立原子の吸光度を見積もり、EXAFS関数 $\chi(k)$ を抽出した。なお、 k は $0.5123 \times (E - E_0)^{1/2}$ で定義される光電子の波数の事で、このときの k の単位は \AA^{-1} である。

最後に、 k^3 で重み付けしたEXAFS関数 $k^3 \chi(k)$ を、 k が 2.5\AA^{-1} から 15.7\AA^{-1} の範囲でフーリエ変換して動径分布関数を求めた。なお、フーリエ変換の窓関数にはHanning関数を、窓幅には 0.05\AA^{-1} を用いた。

(11) ^{13}C -NMR測定

200mgの重合体を3mlのオルトジクロロベンゼン/重オルトジクロロベンゼンの混合溶媒（オルトジクロロベンゼン/重オルトジクロロベンゼン=4/1（容積比））に溶解し、日本電子社製JNM-EX270を用いて測定した。

(12) 嵩密度

嵩密度は、JIS K-6721-1966に準拠して測定した。

15 (13) 熔融張力(MT)：東洋精機社製メルトテンションテスターを用いて、サンプル量5g、温度 190°C 、押出速度 5.5 mm/分 のピストンで、直径 2.09 mm φ、長さ 8 mm のオリフィスから熔融樹脂ストランドを押し出し、該ストランドを直径 50 mm のローラーを用いて毎分 40 rpm ずつ回転速度を上昇させながら巻き取った際に、該ストランドが切れる直前の張力値を
20 、メルトテンション(MT)として測定した(単位=cN)。

[実施例1]

(1) 接触物(e)の合成

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 1.4
8リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(1.99 mol/リットル) 1.
25 47リットル(2.93 mol)を入れ、 -50°C に冷却した。これに、ペン
タフルオロフェノール 269.5g(1.46 mol)をテトラヒドロフラン
500mlに溶解させた溶液を25分間で滴下した。滴下終了後、室温ま
で徐々に温度を上げ、3.2時間攪拌を行った。その後、 40°C に加熱し、3
5分間攪拌した。氷浴で 20°C まで温度を下げ、 H_2O 39.85g($2.$
30 21 mol)をテトラヒドロフラン 200mlに溶解させた溶液を1.3時

間で滴下した。その結果、黄色透明液状物と、黄色ゲル状物に分かれた。52℃で1時間攪拌を行った後、室温で12時間静置した。黄色透明液状物と、黄色ゲル状物を、それぞれ窒素置換した別々のフラスコにわけ取り、それぞれ揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で12時間、130℃で8時間、乾燥を行った。その後、黄色透明液状物由来の固形物72重量%と、黄色ゲル状物由来の固形物の全量とを窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに合わせ入れ、テトラヒドロフラン 3リットルを加えて50℃に加熱した。室温まで冷却した後、3日間静置した。減圧下、揮発性成分を留去した後、120℃で11時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 408 gを得た。

10 (2) 成分(A)の合成

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記実施例1(1)で合成した固体生成物 408 g、テトラヒドロフラン 3リットルを入れ、攪拌を行った。これに窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Sylopol 948; 平均粒子径=61 μm ; 細孔容量=1.61 ml / g; 比表面積=296 m^2/g) 288.4 gを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 3リットルを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。さらに、ヘキサン 3リットルを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 422 gを得た。元素分析の結果、Zn=2.4 mmol / g、F=3.8 mmol / gであった。

(3) 予備重合

内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空にした後、室温で水素を圧力で0.003 MPa仕込み、溶媒としてブタンを90 g仕込み、オートクレーブを50℃まで昇温した。さらにエチレンを、その分圧が0.2 MPaになるように加え系内を安定させた後、トリイソブチルアルミニウム

1. 2 mmol、ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド 45 μ mol、続いて上記実施例1(2)で得られた成分(A) 0.66 gを投入して重合を開始した。重合中は、オートクレーブ内のガス相圧力が0.65 MPaを保つように調整しながら、エチレンと水素の混合ガス(水素濃度0.27 mol%)を連続して供給した。240分後にエチレン、ブタン、水素ガスをパージして、オートクレーブ内に残った固体を室温で30分間真空乾燥することにより、成分(A) 1 g当り57 gのポリエチレンが予備重合された予備重合済付加重合用触媒成分を得た。該ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は1.65 dl/g、MFRは2.4 g/10分であった。

10 (4) 本重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積5リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.018 MPaになるように加え、ブタンを1066 g、1-ヘキセンを200 ml仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=1.06 mol%であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソプチルアルミニウムのヘプタン溶液 1.5 mlを投入した。次に、上記(3)で得られた予備重合済付加重合用触媒成分 1.13 gを投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.76 mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 90 gが得られた。固体触媒成分(上記実施例1(2)で得られた成分(A))当りの重合活性は4500 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.5、MFR=1.02、MFR_R=86、SR=1.36およびMT=3.7であった。

25 (5) フィルム成形

上記(4)で得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体を用いてフィルム成形したところ、フィッシュアイが少なく、外観の良好なフィルムが得られた。

[実施例2]

(1) 予備重合

30 予め窒素置換した内容積210リットルの攪拌機付きオートクレーブにトリ

イソブチルアルミニウムを濃度 3.7 mmol/l で含んだブタン 6
8 リットルと、常温常圧の水素として 25 リットルを仕込んだ後、オートクレ
ープを 40℃まで昇温した。さらにエチレンをオートクレープ内のガス相圧力
で 0.6 MPa 分だけ仕込み、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウ
ム 89.3 mmol、ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウ
ムジクロライド 12.8 mmol、続いて上記実施例 1(2) で得られた成
分(A) 170 g を投入して重合を開始した。重合中は温度を 50℃に保持し
、エチレン 3.0 kg/時間と、常温常圧の水素として 7.5 リットル/時
間を供給して、2.8 時間重合を継続した。重合終了後、エチレン、ブタン、
10 水素ガスをパージして生成した固体を室温にて窒素下で真空乾燥し、成分(A)
) 1 g 当り 47 g のポリエチレンが予備重合された予備重合済付加重合用触媒
成分を得た。該ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は 1.14 dl/g、MFR は
5.15 g/10 分であった。

(2) 本重合

15 上記(1) で得た予備重合済付加重合用触媒成分を用い、連続式流動床気相
重合装置で、全圧 2.0 MPa、重合温度 70℃でエチレンと 1-ヘキセンの
共重合を実施した。上記(1) で得た予備重合済付加重合用触媒成分を 192
g/時間、トリイソブチルアルミニウムを 40 mmol/時間の割合で連続的
に供給し、重合中はガス組成を一定に維持するためにエチレン、1-ヘキセン
20 、水素、窒素、ブタンを連続的に供給した。その結果、15.4 kg/時間の
割合で粒子性状の良好なエチレン/1-ヘキセン共重合体を得られた。得られ
たエチレン/1-ヘキセン共重合体は、SCB=21.4、MFR=3.00
、MFR_R=80、SR=1.56 および MT=2.7 であった。

(3) フィルム成形

25 上記(2) で得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体を用いてフィルム成
形したところ、フィッシュアイが少なく、外観の良好なフィルムが得られた。

[比較例 1]

(1)

窒素置換した 5 リットルの 4 つ口フラスコに攪拌機、滴下ロートおよび温度
30 計を取り付けた。そのフラスコへ、窒素流通下で 300℃において加熱処理し

たシリカ（デピソン社製 Syl o p o l 9 4 8 ; 平均粒子径 = $64\text{ }\mu\text{m}$; 細孔容量 = 1.62 ml/g ; 比表面積 = $312\text{ m}^2/\text{g}$) 382 g を採取した。そこへトルエン 3.3 リットルを加えてスラリーとし、氷浴を用いて 5°C に冷却した後、濃度を 2.1 mmol/ml に調整したトリメチルアルミニウムのトルエン溶液 375 ml を徐々に滴下した。その際、ガスの発生が見られた。 5°C で 30 分間、 80°C で 2 時間攪拌した後、上澄み液を除去し、残存の固体生成物をトルエン 3.3 リットルで 4 回洗浄した。その後、再びトルエンを 3.3 リットル加えてスラリーとした。

(2) 上記比較例 1 (1) にて得られたスラリーを氷浴を用いて 5°C に冷却した後、濃度を 2 mmol/ml に調整したペンタフルオロフェノールのトルエン溶液 420 ml をゆっくりと加えた。その際、ガスの発生が見られた。 5°C で 30 分、 80°C で 2 時間攪拌した後、上澄み液を濾過し、残存の固体生成物をトルエン 3.3 リットルで 4 回、ヘキサン 3.3 リットルで 2 回洗浄した。その後、固体生成物を減圧乾燥して、流動性のある固体生成物 434 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Al} = 1.2\text{ mmol/g}$ 、 $\text{F} = 4.6\text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 5 リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.007 MPa になるように加え、ブタンを 1145 g 、1-ブテンを 55 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 = $0.37\text{ mol}\%$ 、1-ブテン = $1.55\text{ mol}\%$ であった。これに、濃度を 1 mmol/ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 1.5 ml を投入した。次に、濃度を $2\text{ }\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.5 ml を投入し、続いて上記比較例 1 (2) で得られた固体生成物 36 mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス (水素 $0.22\text{ mol}\%$) をフィードしながら 70°C で、60 分間重合を行った。その結果、オレフィン重合体 135 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.4 \times 10^8\text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当

りの重合活性は 3720 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=12.4$ 、 $\text{MFR}=2.55$ 、 $\text{MFRR}=48$ 、 $\text{SR}=1.35$ であった。

(4) フィルム成形

- 5 上記(3)で得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体を用いてフィルム成形したところ、フィッシュアイが多く、外観の不良なフィルムが得られた。

[実施例3]

(1) 接触物(e)の合成

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した 300 ml の四つ口フラスコに、ジエチル
10 亜鉛のヘキサン溶液 (1.02 mol/l /リットル) 20 ml (20 mmol)
、テトラヒドロフラン 100 ml を加え -78°C に冷却し攪拌を行った。こ
れにペンタフルオロフェノールのヘキサン溶液 (1.17 mol/l /リットル)
 4.4 ml (5.1 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度
を上げ、2時間攪拌を行った。その後、 H_2O $321 \mu\text{l}$ (17.8 mmol)
15 $1)$ を滴下した。滴下終了後、室温で14時間攪拌を行った。減圧下、揮発性
物質を留去し、生じた固体を 120°C で減圧下8時間乾燥を行うことにより、
固体生成物を得た。

(2) 成分(A)の合成

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した 50 ml の四つ口フラスコに、窒素流通下
20 で 300°C において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Sylopol 94
 8 ; 平均粒子径 $=55 \mu\text{m}$; 細孔容量 $=1.66 \text{ ml/g}$; 比表面積 $=309$
 m^2/g) 0.73 g 、テトラヒドロフラン 40 ml を入れ、攪拌を行った
。これに、上記実施例3(1)で得られた固体生成物 1.01 g を入れた。
 40°C に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、ガラスフィルターで液体成分
25 を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 20 ml で4回洗浄を行っ
た。減圧下、 120°C で8時間乾燥を行うことにより、成分(A)を得た。

(3) 重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレ
ープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.012 MPa になるように加え、ブ
30 タンを 700 g 、1-ブテンを 50 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、

エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.477 mol %、1-ブテン=2.29 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 μ mol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 mlを投入し、続いて上記実施例3(2)で得られた成分(A) 15.3 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.199 mol %)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 46.5 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 9.3×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は3040 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.9、Mw=169000、Mw/Mn=10.2、MFR=0.070、MFRR=192、SR=1.05であった。

[実施例4]

(1) 接触物(e)の合成 減圧乾燥後、アルゴンで置換した300 mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(1.02 mol/リットル) 20 ml(20 mmol)、テトラヒドロフラン 100 mlを加え-78℃に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのヘキサン溶液(1.17 mol/リットル) 8.7 ml(10 mmol)を滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2時間攪拌を行った。その後、H₂O 275 μ l(15.3 mmol)を滴下した。滴下終了後、室温で終夜攪拌を行った。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した5.0 mlの四つ口フラスコに、実施例3(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 0.93 g、テトラヒドロフラン 40 mlを入れ、攪拌を行った。これに、上記実施例4(1)で得られた固体生成物 1.34 gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を

行った。その後、グラスフィルターで液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 20mlで4回、ヘキサン 20mlで1回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A)を得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.6 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 3.9 \text{ mmol/g}$ であった。

5 (3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例4(2)で得られた成分(A) 21.0mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.494mol%、1-ブテン=2.74mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.192mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 70.2gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.4 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は3340g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB = 14.8$ 、 $Mw = 143000$ 、 $Mw/Mn = 5.28$ 、 $MFR = 0.158$ 、 $MFRR = 138$ 、 $SR = 1.06$ であった。

[実施例5]

(1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(1.02mol/リットル) 10ml(10mmol)、
20 テトラヒドロフラン 50mlを加え-78℃に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのヘキサン溶液(1.48mol/リットル) 6.9ml(10mmol)を滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2時間攪拌を行った。その後、 H_2O 93.7mg(5.20mmol)を滴下した。滴下終了後、室温で20時間攪拌を行った。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、
25 固体生成物 2.34gを得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した50mlの四つ口フラスコに、実施例3(2)で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 0.38g、テトラ
30 ヒドロフラン 40mlを入れ、攪拌を行った。これに、上記実施例5(1)

で得られた固体生成物 0.877 gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 20 mlで4回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A)を得た。

5 (3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例5(2)で得られた成分(A) 12.6 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.530 mol%、1-ブテン=2.38 mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 6.2 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.2×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は 492 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は S_{CB}=14.0、M_w=112000、M_w/M_n=6.93、MFR=0.428、MFR_R=84.1、SR=1.30であった。

15 [実施例6]

(1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200 mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2 mol/リットル) 40 ml(80 mmol)、テトラヒドロフラン 40 mlを加え3℃に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33 mol/リットル) 8.6 ml(20 mmol)を17.9 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、125分間攪拌を行った。その後、20℃で、H₂O 1.26 ml(69.9 mmol)を0.54 ml/hの速さで滴下した。滴下終了後、室温で65分間攪拌を行い、その後11.3時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した50 mlの四つ口フラスコに、上記実施例6(1)で得られた固体生成物 3.21 g、テトラヒドロフラン 30 mlを入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で使用したものと同じロットの加

熱処理したシリカ 3.02 gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。その後フィルターにてろ過を行った。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン

- 5 30 mlを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。その後フィルターを用いてろ過を行った。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 4.16 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.6 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 2.2 \text{ mmol/g}$ であった。したがって、
10 $F/Zn = 0.85$ (モル比)であった。広角X線測定の結果、 $A/B = 0.212$ であった。また、EXAFS解析の結果、ピーク強度Cは13.1、ピーク強度Dは5.74であり、ピーク強度比 $D/C = 0.44$ であった。

(3) 重合

- 固体触媒成分として、上記実施例6(2)で得られた成分(A) 16.3 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.466 mol%、1-ブテン=2.82 mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.187 mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

- その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 20.5 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $4.1 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、
20 固体触媒成分当たりの重合活性は $1260 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB = 12.7$ 、 $M_w = 123000$ 、 $M_w/M_n = 4.47$ 、 $MFR = 0.167$ 、 $MFRR = 108$ 、 $SR = 1.11$ であった。

25 [実施例7]

(1) 接触物(e)の合成

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した200 mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2 mol/リットル) 40 ml (80 mmol)、テトラヒドロフラン 40 mlを加え3℃に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33 mol/リットル) 1
30

7. 2 ml (40 mmol) を 17.9 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2.6 時間攪拌を行った。その後、20℃で、 H_2O 1.08 ml (60.0 mmol) を 0.54 ml/h の速さで滴下した。滴下終了後、室温で 3.2 時間攪拌を行い、その後 11 時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を 120℃で減圧下 8 時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分 (A) の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 7 (1) で得られた固体生成物 4.34 g、テトラヒドロフラン 30 ml を入れ、攪拌を行った。これに、実施例 3 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.87 g を入れた。40℃に昇温し、2 時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30 ml で 5 回洗浄を行った。減圧下、120℃で 8 時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 3.21 g を得た。元素分析の結果、 $Zn = 1.5 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 2.5 \text{ mmol/g}$ であった。従って、 $F/Zn = 1.7$ (モル比) であった。広角 X 線測定の結果、 $A/B = 0.034$ であった。また、EXAFS 解析の結果、ピーク強度 C は 13.2、ピーク強度 D は 4.76 であり、ピーク強度比 $D/C = 0.36$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 7 (2) で得られた成分 (A) 15.1 mg を用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素 = 0.441 mol%、1-ブテン = 2.69 mol% であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が 0.187 mol% であったこと以外は、実施例 3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 25.7 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $5.1 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当たりの重合活性は $1700 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB = 14.6$ 、 $M_w = 124000$ 、 $M_w/M_n = 4.32$ 、 $MFR = 0.166$ 、 $MFR_R = 116$ 、 $SR = 1.12$ であった。

[実施例 8]

(1) 接触物 (e) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した 200 ml の四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2 mmol / リットル) 40 ml (80 mmol)、テトラヒドロフラン 40 ml を加え 3℃ に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液 (2.33 mmol / リットル) 34.3 ml (80 mmol) を 17.9 ml / 時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2.7 時間攪拌を行った。その後、20℃ で、 H_2O 0.72 ml (40 mmol) を 0.54 ml / h の速さで滴下した。滴下終了後、室温で 2.4 時間攪拌を行い、その後 12 時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を 120℃ で減圧下 8 時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分 (A) の合成 減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 8 (1) で得られた固体生成物 6.47 g、テトラヒドロフラン 30 ml を入れ、攪拌を行った。これに、実施例 3 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 3.05 g を入れた。40℃ に昇温し、2 時間攪拌を行った。その後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。その後フィルターにてろ過を行った。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 30 ml を加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。その後フィルターを用いてろ過を行った。以上の洗浄操作を計 2 回繰り返した。(dip 抜きしていました。大鐘) その後、液体成分をフィルターを用いて取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30 ml で 2 回洗浄を行った。減圧下、120℃ で 8 時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 3.35 g を得た。元素分析の結果、 $Zn = 1.2 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 2.4 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 8 (2) で得られた成分 (A) 15.5 mg を用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水

素=0.475mol%、1-ブテン=2.71mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.187mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 36.7gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 7.3×10^7 g/mol Zr/時間で、
5 固体触媒成分当りの重合活性は2370 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.5、Mw=122000、Mw/Mn=4.06、MFR=0.170、MFRR=106、SR=1.15であった。

10 [実施例9]

(1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)40ml(80mmol)、テトラヒドロフラン 40mlを加え3℃に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.34mol/リットル)5
15 1.3ml(120mmol)を17.9ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2.4時間攪拌を行った。その後、20℃で、H₂O 0.36ml(20mmol)を0.54ml/hの速さで滴下した。滴下終了後、室温で3.4時間攪拌を行い、その後13.5時間静置
20 した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成物26.2gを得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例9(1)で得られた固体生成物 9.28g、テトラヒドロフラン 30ml
25 を入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.97gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A)を得た。元素分析の結果、Zn=1.0mmol/g、F=2
30 .8mmol/gであった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 9 (2) で得られた成分 (A) 15.7 mg を用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.469mol%、1-ブテン=2.48mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.192mol%であったこと以外は、実施例 3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 12.9 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 2.6×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は822 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=7.91、Mw=99200、Mw/Mn=2.81、MFR=0.582、MFRR=48.4、SR=1.39であった。

[実施例 10]

(1) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 1 (2) で得られた成分 (A) 20.1 mg を用い、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.480mol%、1-ブテン=3.11mol%であったこと、重合時間が15分間であったこと以外は、実施例 3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 20.0 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.6×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は4000 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.7、Mw=150000、Mw/Mn=3.77、MFR=0.06、MFRR=233、SR=1.05であった。

[実施例 11]

(1) 接触物 (e) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)40ml(80mmol)、テトラヒドロフラン 40mlを加え3℃に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33mol/リットル)1

3. 7ml (31.9mmol) を、17.9ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2.2時間攪拌を行った。その後、20℃で、 H_2O 1.01ml (56.1mmol) を、0.54ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、19.4時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分 (A) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例11(1)で得られた固体生成物 4.05g、テトラヒドロフラン 30mlを入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.79gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分 (A) を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=1.5\text{mmol/g}$ 、 $\text{F}=2.0\text{mmol/g}$ であった。

【0269】

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例11(2)で得られた成分 (A) 17.3mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.479mol%、1-ブテン=2.83mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.185mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 9.8gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $2.0 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は566g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=8.64$ 、 $\text{Mw}=90800$ 、 $\text{Mw/Mn}=2.83$ 、 $\text{MFR}=0.302$ 、 $\text{MFRR}=119$ 、 $\text{SR}=1.35$ であった。

[実施例12]

(1) 接触物 (e) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)40ml(80mmol)、テトラヒドロフラン 40mlを加え3℃に冷却し攪拌を行った。これにペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33mol/リットル)6.9ml(16.1mmol)を、17.9ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2時間攪拌を行った。その後、20℃で、 H_2O 1.44ml(79.9mmol)を、0.54ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、16.8時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例12(1)で得られた固体生成物 3.02g、テトラヒドロフラン 30mlを入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.92gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A)を得た。元素分析の結果、 $Zn=3.1mmol/g$ 、 $F=2.2mmol/g$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例12(2)で得られた成分(A) 12.9mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.450mol%、1-ブテン=2.72mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.185mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 12.6gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $2.5 \times 10^7 g/mol Zr/時間$ で、固体触媒成分当りの重合活性は $980 g/g$ 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB=8.46$ 、 $M_w=106000$ 、 $M_w/M_n=3.45$ 、 $MFR=0.346$ 、 $MFRR=64.0$ 、 $SR=1$ 。

28であった。

[実施例13]

(1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200mlの四つ口フラスコに、ジエチル
5 亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)40ml(80mmol)、テトラ
ヒドロフラン 40mlを加え3℃に冷却し攪拌を行った。これに H_2O
1.01ml(56.1mmol)を、0.54ml/時間の速さで滴下した。
滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2時間攪拌を行い、40℃でさら
に1.5時間攪拌を行った。25℃に冷却した後に、ペンタフルオロフェノー
10 ルのテトラヒドロフラン溶液(2.33mol/リットル)13.7ml(3
1.9mmol)を、17.9ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、4
0℃で、2時間攪拌を行い、60.5時間静置した。減圧下、揮発性物質を留
去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成
物を得た。

15 (2) 成分(A)の合成 減圧乾燥後、アルゴンで置換した50mlの四つ口
フラスコに、上記実施例13(1)で得られた固体生成物 3.80g、テトラ
ヒドロフラン 30mlを入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で
使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 3.07gを入れた。40
℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成
20 分をテトラヒドロフラン 30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で
10時間乾燥を行うことにより、成分(A)を得た。元素分析の結果、 $Zn=$
1.4mmol/g、 $F=1.9mmol/g$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例13(2)で得られた成分(A)16.6
25 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、
水素=0.457mol%、1-ブテン=2.61mol%であったこと、エ
チレン/水素混合ガスの水素濃度が0.193mol%であったこと以外は、
実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 8.2gが得られた。ジル
30 コニウム原子当たりの重合活性は $1.6 \times 10^7 g/mol Zr/時間$ で、固

体触媒成分当りの重合活性は 494 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=6.37$ 、 $\text{Mw}=84700$ 、 $\text{Mw/Mn}=2.82$ 、 $\text{MFR}=1.35$ 、 $\text{MFRR}=38.0$ 、 $\text{SR}=1.51$ であった。

5 [実施例 14]

(1) 接触物 (e) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した 200 ml の四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2 mmol/l リットル) 40 ml (80 mmol)、テトラヒドロフラン 40 ml を加え 3°C に冷却し攪拌を行った。これに H_2O
10 1.15 ml (63.8 mmol) を、 0.54 ml/時間 の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2時間攪拌を行い、 40°C でさらに1.8時間攪拌を行った。 24°C に冷却した後に、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液 (2.33 mmol/l リットル) 6.9 ml (16.1 mmol) を、 17.9 ml/時間 の速さで滴下した。滴下終了後、 40°C で、2時間攪拌を行い、15.3時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を 120°C で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分 (A) の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 14
20 (1) で得られた固体生成物 2.92 g 、テトラヒドロフラン 30 ml を入れ、攪拌を行った。これに、実施例 3 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.84 g を入れた。 40°C に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30 ml で5回洗浄を行った。減圧下、 120°C で8時間乾燥を行うことにより
25 、成分 (A) 3.16 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=1.5 \text{ mmol/g}$ 、 $\text{F}=1.2 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 14 (2) で得られた成分 (A) 16.7 mg を用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、
30 水素 $=0.516 \text{ mol}\%$ 、1-ブテン $=2.49 \text{ mol}\%$ であったこと、エ

チレン／水素混合ガスの水素濃度が0.198mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 5.5gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.1×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は329 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=4.35、Mw=69600、Mw/Mn=2.30、MFR=2.00、MFRR=30.6、SR=1.64であった。

[実施例15]

10 (1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)40ml(80mmol)、テトラヒドロフラン 40mlを加え3℃に冷却し攪拌を行った。これにH₂O 1.26ml(69.9mmol)を、0.54ml/時間の速さで滴下した。15。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2.2時間攪拌を行い、40℃でさらに1.5時間攪拌を行った。25℃に冷却した後に、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33mol/リットル)8.6ml(20.0mmol)を、17.2ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、40℃で、2時間攪拌を行い、84時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を120℃で減圧下8時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例15(1)で得られた固体生成物 3.08g、テトラヒドロフラン 30ml 25 1を入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.90gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8.5時間乾燥を行うことにより、成分(A)を得た。元素分析の結果、Zn=2.4mmol/g、30 F=3.1mmol/gであった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 15 (2) で得られた成分 (A) 16.6 mg を用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素 = 0.560 mol %、1-ブテン = 2.80 mol % であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が 0.193 mol % であったこと以外は、実施例 3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 12.6 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 2.5×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は 759 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は SCB = 12.1、Mw = 108000、Mw/Mn = 4.76、MFR = 0.415、MFRR = 74.4、SR = 1.22 であった。

[実施例 16]

(1) 接触物 (e) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した 200 ml の四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2 mol/リットル) 40 ml (80 mmol)、テトラヒドロフラン 40 ml を加え 3℃ に冷却し攪拌を行った。これに H_2O 1.44 ml (79.9 mmol) を、0.54 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2 時間攪拌を行い、40℃ でさらに 1.5 時間攪拌を行った。26℃ に冷却した後に、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液 (2.33 mol/リットル) 6.9 ml (16.1 mmol) を、17.9 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、40℃ で、2 時間攪拌を行い、10 時間静置した。減圧下、揮発性物質を留去し、生じた固体を 120℃ で減圧下 8 時間乾燥を行うことにより、固体生成物を得た。

(2) 成分 (A) の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 16 (1) で得られた固体生成物 3.04 g、テトラヒドロフラン 30 ml を入れ、攪拌を行った。これに、実施例 3 (2) で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 3.07 g を入れた。40℃ に昇温し、2 時間攪拌を行

った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30 ml で5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 3.15 gを得た。元素分析の結果、Zn=3.5 mmol/g、F=2.8 mmol/gであった。

5 (3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例16(2)で得られた成分(A) 18.4 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.473 mol%、1-ブテン=2.48 mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.198 mol%であったこと以外は、
10 実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 15.7 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 3.1×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は853 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=11.7、Mw=108000、Mw/Mn=4.69、MFR=1.04、MFRR=31.9、SR=1.23であった。

[実施例17]

(1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200 mlの四つ口フラスコに、ジエチル
20 亜鉛のヘキサン溶液(2 mol/リットル) 40 ml (80 mmol)、テトラヒドロフラン 53.6 mlを加え-53℃に冷却し攪拌を行った。これに、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33 mol/リットル) 17.2 ml (40.1 mmol)を、41.3 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2時間攪拌を行い、40
25 ℃でさらに0.5時間攪拌を行った。17℃に冷却した後、H₂O 1.08 ml (60.0 mmol)を、0.81 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に昇温し、2時間攪拌を行った。さらに、50℃で1時間攪拌を行い、その後室温で、12時間静置した。その結果フラスコの内容物は、黄色透明液状物と、茶色ゲル状物に分かれた。黄色透明液状物の72体積%
30 と、茶色ゲル状物の全量を、窒素置換した別々のフラスコにそれぞれわけ取り

、それぞれ揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で11時間乾燥を行った。
その後、黄色透明液状物由来の固形物にテトラヒドロフラン 80mlを加えて溶解させ、これを茶色ゲル状物由来の固形物に加えた。室温で、48時間攪拌を行ったところ、フラスコの内容物は、オレンジ色濁状物と、少量の肌色粉末状物とになった。減圧下、揮発性成分を留去した後、120℃で8時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物を得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例17(1)で得られた固体生成物 4.25g、テトラヒドロフラン 30mlを入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.89gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。その後フィルターにてろ過を行った。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 30mlを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除いた。その後フィルターを用いてろ過を行った。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 3.75gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.1 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 2.7 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例17(2)で得られた成分(A) 17.6mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.516mol%、1-ブテン=2.89mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.195mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 60.4gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.2 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は $3430 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB = 16.0$ 、 $M_w = 112000$ 、 $M_w/M_n = 4.11$ 、 $MFR = 0.463$ 、 $MFR_R = 69.7$ 、 $SR = 1$

． 21であった。

〔実施例18〕

(1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した200mlの四つ口フラスコに、ジエチル
5 亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)40ml(80mmol)、テト
ラヒドロフラン 53.6mlを加え-60℃に冷却し攪拌を行った。これに
、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.34mol/リ
ットル)17.2ml(40.2mmol)を、41.3ml/時間の速さで
滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、3.2時間攪拌を行い、
10 40℃でさらに0.5時間攪拌を行った。20℃に冷却した後、H₂O 1.
08ml(60.0mmol)を、0.81ml/時間の速さで滴下した。滴
下終了後、室温まで徐々に昇温し、2.3時間攪拌を行った。さらに、50℃
で1時間攪拌を行い、その後室温で、終夜静置した。その結果フラスコの内容
物は、黄色透明液状物と、茶色ゲル状物に分かれた。黄色透明液状物の全量と
15 、茶色ゲル状物の全量を、窒素置換した別々のフラスコにそれぞれわけ取り、
それぞれ揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その
後、黄色透明液状物由来の固形物にテトラヒドロフラン 80mlを加えて溶
解させ、これを茶色ゲル状物由来の固形物に加えた。室温で、67時間攪拌を
行ったところ、フラスコの内容物は、オレンジ色透明液状物と、少量のクリー
20 ム色粉末状物となった。減圧下、揮発性成分を留去した後、120℃で8時
間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物13.8gを得た。

(2) 成分(A)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例
18(1)で得られた固体生成物 4.44g、テトラヒドロフラン 30m
25 lを入れ、攪拌を行った。これに、実施例3(2)で使用したものと同じロッ
トの加熱処理したシリカ 3.24gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌
を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン
30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことに
より、成分(A)を得た。元素分析の結果、Zn=1.8mmol/g、F=
30 3.1mmol/gであった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例18(2)で得られた成分(A) 16.0 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.533mol%、1-ブテン=2.66mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.184mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 31.3 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 6.3×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は1960 g/g固体触媒成分/時間であった。

10 また、得られたオレフィン重合体はSCB=12.9、MFR=0.296、MFRR=76.0、SR=1.23であった。

[実施例19]

(1) 接触物(e)の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した20.0 mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル) 40 ml (80 mmol)、テトラヒドロフラン 53.6 mlを加え-65℃に冷却し攪拌を行った。これに、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.34mol/リットル) 17.2 ml (40.2 mmol)を、41.3 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、3.2時間攪拌を行い、

20 40℃でさらに0.5時間攪拌を行った。20℃に冷却した後、H₂O 1.08 ml (60.0 mmol)を、0.81 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に昇温し、2.3時間攪拌を行った。さらに、50℃で1時間攪拌を行い、その後室温で、終夜静置した。その結果フラスコの内容物は、黄色透明液状物と、オレンジ色オイル状物とに分かれた。黄色透明液状物の28体積%をフラスコから抜き取り、黄色透明液状物とオレンジ色オイル状物との混合物から揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その後、テトラヒドロフラン 80 mlを加えて溶解させ、室温で、67時間攪拌を行ったところ、フラスコの内容物は、オレンジ色透明液状物と、少量のクリーム色粉末状物とになった。減圧下、揮発性成分を留去した後、

30 20℃で8時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 10.5 gを

得た。

(2) 成分 (A) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 19 (1) で得られた固体生成物 4.30 g、テトラヒドロフラン 30 ml を入れ、攪拌を行った。これに、実施例 3 (2) で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 2.96 g を入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30 ml で5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分 (A) を得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.4 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 3.3 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 19 (2) で得られた成分 (A) 11.4 mg を用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素 = 0.541 mol%、1-ブテン = 2.73 mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が 0.184 mol%であったこと以外は、実施例 3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 61.0 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.2 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は $5350 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB = 15.9$ 、 $MFR = 0.866$ 、 $MFRR = 62.5$ 、 $SR = 1.25$ であった。

[実施例 20]

(1) 接触物 (e) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した 200 ml の四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2 mol/l リットル) 40 ml (80 mmol)、テトラヒドロフラン 53.6 ml を加え、68℃に冷却し攪拌を行った。これに、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液 (2.34 mol/l リットル) 17.2 ml (40.2 mmol) を、 41.3 ml/時間 の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、3.2時間攪拌を行い、40℃でさらに0.5時間攪拌を行った。20℃に冷却した後、 H_2O 1.

0.8 ml (60.0 mmol) を、0.81 ml/時間の速さで滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に昇温し、2時間攪拌を行った。さらに、50℃で1時間攪拌を行い、その後室温で、終夜静置した。その結果フラスコの内容物は、黄色透明液状物と、オレンジ色オイル状物とに分かれた。黄色透明液状物の
5 28体積%をフラスコから抜き取り、黄色透明液状物とオレンジ色オイル状物との混合物から揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その結果、固体生成物 10.6 gを得た。

(2) 成分 (A) の合成

減圧乾燥後、アルゴンで置換した50 mlの四つ口フラスコに、上記実施例
10 20 (1) で得られた固体生成物 4.40 g、テトラヒドロフラン 30 mlを入れ、攪拌を行った。これに、実施例3 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.81 gを入れた。40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン
30 mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分 (A) を得た。
15

(3) 重合

固体触媒成分として、上記実施例20 (2) で得られた成分 (A) 14.7 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、
水素=0.564 mol%、1-ブテン=2.57 mol%であったこと、エ
20 チレン/水素混合ガスの水素濃度が0.193 mol%であったこと以外は、実施例3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 53.6 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.1×10^8 g/mol Zr/時間で、
固体触媒成分当りの重合活性は3650 g/g固体触媒成分/時間であった。
25 また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.7、MFR=0.395、MFR_R=86.6、SR=1.21であった。

[実施例21]

(1) 接触物 (e) の合成

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 1.2
30 8リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (1.99 mol/リットル) 1.

28リットル (2.55 mol) を入れ、 -50°C に冷却した。これに、ペン
タフルオロフェノール 233.6 g (1.27 mol) をテトラヒドロフラン
427 ml に溶解させた溶液を25分間で滴下した。滴下終了後、室温ま
で徐々に温度を上げ、さらに、テトラヒドロフラン 500 ml を加えた。室
5 温で、 H_2O 34.69 g (1.93 mol) をテトラヒドロフラン 50
ml に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、終夜攪拌を行った。減圧下、
揮発性成分を留去した後、 120°C で8時間、 130°C で8時間減圧乾燥を行
った。その結果、固体生成物 403 g を得た。

(2) 成分 (A) の合成 (i)

10 窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記実施例 21 (1) で合成
した固体生成物 201.7 g、テトラヒドロフラン 3リットルを入れ、攪
拌を行った。これに、実施例 1 (2) で使用したのと同じロットの加熱処理
したシリカ 136.1 g を入れた。 40°C に加熱した後、2時間攪拌を行っ
た。

15 (3) 成分 (A) の合成 (ii)

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記実施例 21 (1) で合成
した固体生成物 201.7 g、テトラヒドロフラン 3.1リットルを入れ
、攪拌を行った。これに実施例 1 (2) で使用したのと同じロットの加熱処
理したシリカ 140.4 g を入れた。 40°C に加熱し、2時間攪拌を行っ
20 後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。上記実施例 21
(2) で得られたスラリー状態のものの全量をこれに加え、攪拌を行った後、
固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、こ
れに、テトラヒドロフラン 3リットルを加え、攪拌を行った後、固体成分を
沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返
25 した。さらに、ヘキサン 3リットルを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈
降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。ガラスフィルターで液体成分を取
り除いた後、減圧下、 120°C で8時間乾燥を行った。その結果、成分 (A)
372 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn} = 1.8 \text{ mmol/g}$ 、 $\text{F} = 2.9 \text{ mmol/g}$ であった。

30 (4) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 21 (3) で得られた成分 (A) 18.4 mg を用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.515mol%、1-ブテン=2.01mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.195mol%であったこと以外は、

5 実施例 3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 54.5 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.1×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は2960 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.9、Mw=110000、
10 Mw/Mn=4.35、MFR=0.194、MFRR=117、SR=1.18であった。

[実施例 22]

(1) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 21 (3) で得られた成分 (A) 15.3 mg を用い、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液の量を1.25 ml に
15 変更したこと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.513mol%、1-ブテン=3.03mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.197mol%であったこと以外は、実施例
20 3 (3) と同様にして重合を行った。

その結果、オレフィン重合体 72.9 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 2.9×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は4770 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.4、Mw=120000、Mw/Mn=4.
25 26、MFR=0.326、MFRR=93.8、SR=1.16であった。

[実施例 23]

(1) 重合

固体触媒成分として、上記実施例 21 (3) で得られた成分 (A) 14.6 mg を用い、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液の量を0.05 ml に
30

変更したこと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素＝
0.498mol%、1-ブテン＝3.02mol%であったこと、エチレン
／水素混合ガスの水素濃度が0.196mol%であったこと以外は、実施例
3（3）と同様にして重合を行った。

- 5 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 8.2gが得られた。ジル
コニウム原子当たりの重合活性は 8.2×10^7 g/mol Zr/時間で、固
体触媒成分当たりの重合活性は560 g/g 固体触媒成分/時間であった。また
、得られたオレフィン重合体はSCB＝15.7、Mw＝110000、Mw
／Mn＝3.62、MFR＝0.649、MFRR＝58.7、SR＝1.2
10 6であった。

〔実施例24〕

（1）重合

- 固体触媒成分として、上記実施例21（3）で得られた成分（A）15.0
mgを用い、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウム
15 のヘプタン溶液の量を4.5mlに変更したこと、ガスクロマトグラフィー分
析による系内のガス組成が、水素＝0.509mol%、1-ブテン＝2.8
4mol%であったこと、エチレン／水素混合ガスの水素濃度が0.196m
ol%であったこと以外は、実施例3（3）と同様にして重合を行った。

- その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 31.7gが得られた。ジ
ルコニウム原子当たりの重合活性は 6.3×10^7 g/mol Zr/時間で、
20 固体触媒成分当たりの重合活性は2110 g/g 固体触媒成分/時間であった。
また、得られたオレフィン重合体はSCB＝15.0、Mw＝124000、
Mw／Mn＝3.79、MFR＝0.183、MFRR＝125、SR＝1.
13であった。

- 25 〔実施例25〕

（1）重合

- 固体触媒成分として、上記実施例21（3）で得られた成分（A）16.0
mgを用い、1-ブテンの量を30gに変更したこと、ガスクロマトグラフィー
分析による系内のガス組成が、水素＝0.500mol%、1-ブテン＝1
30 .60mol%であったこと、エチレン／水素混合ガスの水素濃度が0.25

mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 40.0gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 8.0×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は2500 g/g固体触媒成分/時間であった。

- 5 また、得られたオレフィン重合体はSCB=21.0、Mw=120000、Mw/Mn=3.61、MFR=0.150、MFRR=134、SR=1.20であった。

[実施例26]

(1) 重合

- 10 固体触媒成分として、上記実施例1(2)で得られた成分(A) 16.1mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.468mol%、1-ブテン=2.62mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.189mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

- 15 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 83.4gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.7×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は5180 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.6、MFR=0.917、MFRR=50.6、SR=1.32であった。

20 [実施例27]

(1) 接触物(e)の合成

- 窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 2リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2mol/リットル) 1.35リットル (2.7mol) を入れ、-50℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 248.7g (1.35mol) をテトラヒドロフラン 390ml
25 1に溶解させた溶液を25分間で滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、2.9時間攪拌を行った。その後、40℃で1時間攪拌を行った。氷浴で21℃まで温度を下げ、H₂O 37.3g (2.1mol) を1.4時間
30 間で滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌を行った後、50℃で1時間攪拌を行った。その結果、内容物は、黄色透明液状物と、黄色ゲル状物に分かれ

た。その後、室温まで冷却し終夜静置した。黄色透明液状物の72重量%と、黄色ゲル状物全量を、それぞれ窒素置換した別々のフラスコにわけ取り、それぞれ減圧下、揮発性成分を留去した。120℃で8時間減圧乾燥した後、黄色透明液状物由来の固形物と、黄色ゲル状物由来の固形物とを、窒素置換した5
5 リットルの四つ口フラスコに合わせ入れ、テトラヒドロフラン 3リットルを加えて3日間静置した。減圧下、揮発性成分を留去した後、120℃で8時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 376 gを得た。

(2) 成分(A)の合成

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記実施例27(1)で合成
10 した固体生成物 376 g、テトラヒドロフラン 3リットルを入れ、攪拌を行った。これに実施例1(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 272.3 gを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 3リットルを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降
15 させ、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、120℃で9時間乾燥を行うことにより、成分(A) 419 gを得た。元素分析の結果、Zn=2.4 mmol/g、F=3.6 mmol/gであった。

(3) 重合

20 固体触媒成分として、上記実施例27(2)で得られた成分(A) 16.1 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.470 mol%、1-ブテン=2.72 mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.188 mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

25 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 78.5 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.6×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は4880 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.8、MFR=0.783、MFRR=66.1、SR=1.44であった。

30 [実施例28]

(1) 接触物 (e) の合成

- 窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 2リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2mol/リットル) 1.35リットル (2.7mol) を入れ、 -50°C に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 251.5g (1.37mol) をテトラヒドロフラン 390m
- 5 1に溶解させた溶液を25分間で滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、3時間攪拌を行った。その後、 45°C に加熱し、1時間攪拌した。氷浴で 20°C まで温度を下げ、 H_2O 37.72g (2.09mol) を1.4時間で滴下した。その結果、黄色透明液状物と、黄色ゲル状物に分かれた。
- 10 滴下終了後、2時間攪拌を行い、 40°C に加熱をしてから、さらに1時間攪拌を行った。室温で、終夜静置した後、黄色透明液状物のうちの72重量%と、黄色ゲル状物の全量を、それぞれ窒素置換した別々のフラスコにわけ取り、それぞれ揮発性成分を留去し、減圧下、 120°C で8時間乾燥を行った。その後、黄色透明液状物由来の固形物を、テトラヒドロフラン 3リットルに溶解さ
- 15 せ、これを、黄色ゲル状物由来の固形物が入った5リットルのフラスコに移した。室温で、69時間静置した後、 120°C で8時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 374gを得た。

(2) 成分 (A) の合成

- 窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記実施例28(1)で合成
- 20 した固体生成物 374g、テトラヒドロフラン 3リットルを入れ、攪拌を行った。これに実施例1(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 282gを入れた。 40°C に加熱し、2時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 3リットルを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ
- 25 、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、 120°C で8時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 452gを得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=2.8\text{ mmol/g}$ 、 $\text{F}=3.6\text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

- 30 固体触媒成分として、上記実施例28(2)で得られた成分 (A) 14.0

mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.571mol%、1-ブテン=2.69mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

- 5 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 75.8gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.5×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は5410 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=16.1、MFR=0.965、MFR_R=66.2、SR=1.38であった。

[実施例29]

- 10 (1)

- 窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 2リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2mol/リットル) 1.35リットル (2.7mol) を入れ、-58℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 251.5g (1.37mol) をテトラヒドロフラン 390ml
15 1に溶解させた溶液を25分間で滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、3時間攪拌を行った。その後、38℃に加熱し、1時間攪拌した。氷浴で18℃まで温度を下げ、H₂O 37.74g (2.09mol) を1.4時間で滴下した。その結果、フラスコ内は、黄白色スラリーとなった。滴下終了後、2時間攪拌を行い、40℃に加熱してから、さらに1時間攪拌を行
20 った。室温で、終夜静置した後、液状物のうちの72重量%と、固体状物の全量を、それぞれ窒素置換した別々のフラスコにわけ取り、それぞれ揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その後、液状物由来の固形物を、テトラヒドロフラン 3リットルに溶解させ、これを、固体状物由来の固形物が入った5リットルのフラスコに移した。室温で、69時間静置した後
25 、120℃で8時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物387gを得た。

(2) 成分(A)の合成

- 窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、上記実施例29(1)で合成した固体生成物 387g、テトラヒドロフラン 3リットルを入れ、攪拌を
30 行った。これに実施例1(2)で使用したのと同じロットの加熱処理したシ

- リカ 281 gを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 3リットルを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。グラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 403 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.3 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 3.2 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

- 固体触媒成分として、上記実施例29(2)で得られた成分(A) 14.3 mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.523 mol%、1-ブテン=2.78 mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.183 mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

- その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 51.2 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.0 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当たりの重合活性は $3580 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB = 15.8$ 、 $MFR = 0.600$ 、 $MFRR = 92.0$ 、 $SR = 1.26$ であった。

[実施例30]

- (1) 接触物(e)の合成

- 窒素置換した1リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 238 ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2 mol/リットル) 180.5 ml (361 mmol)を入れ、-6.5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.21 mol/リットル) 81.7 ml (181 mmol)を25分間で滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、3.2時間攪拌を行った。その後、40℃に加熱し、1時間攪拌した。氷浴で20℃まで温度を下げ、 H_2O 4.9 ml (272 mmol)を1.3時間で滴下した。その結果、フラスコ内は、黄白色スラリーとなった。滴下終了後、2時間攪拌を行い、50℃に加熱してから、さらに1時間攪拌を行った。室温で、終夜静置した後、液状物と、固体状物を分離し、それぞれ窒素

置換した別々のフラスコにわけ取り、それぞれ揮発性成分を留去し、減圧下、
120℃で8時間乾燥を行った。その結果、液状物由来の固体生成物 48.
2 g、固体状物由来の固体生成物 16.5 gを得た。

(2) 成分(A)の合成

- 5 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例30(1)で合成した固体状物由来の固体生成物のうちの4.41gと、実施例1(2)で使用了ものと同じロットの加熱処理したシリカ 2.90g、テトラヒドロフラン 30mlを入れて、40℃で2時間攪拌を行った。固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン
10 30mlを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。グラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 5.19gを得た。元素分析の結果、Zn=1.5mmol/g、F=4.4mmol/gであった。

- 15 (3) 重合 固体触媒成分として、上記実施例30(2)で得られた成分(A) 13.5mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、水素=0.493mol%、1-ブテン=2.75mol%であったこと、エチレン/水素混合ガスの水素濃度が0.188mol%であったこと以外は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

- 20 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 106.2gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 2.1×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は7870 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.3、MFR=0.550、MFRR=64.0、SR=1.20であった。

- 25 [実施例31]

(1) 接触物(e)の合成

- 窒素置換した300mlの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 106
ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル) 40ml(80mmol)を入れ、4℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのテ
30 ラヒドロフラン溶液(2.21mol/リットル) 14.5ml(32mmol)

1) を50分間で滴下した。滴下終了後、5℃でさらに1時間攪拌を行った。氷浴で20℃まで温度を下げ、 H_2O のテトラヒドロフラン溶液(9.9mol/リットル) 7.3ml (72.3mmol) を1時間で滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を行った後、室温で終夜静置した。その後、還流条件下(6
5 3℃) で8時間攪拌を行った。その結果、黄色透明溶液 146ml を得た。

(2) 成分(A)の合成

窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、実施例1(2)で使用したものと
同じロットの加熱処理したシリカ 2.93g、上記実施例31(1)で合
成した黄色透明溶液のうちの47mlを入れて、40℃で2時間攪拌を行っ
10 。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、テトラヒドロフラン 30m
lで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成
分(A) 3.89gを得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=2.0\text{mmol/g}$ 、 $\text{F}=2.0\text{mmol/g}$ であった。

(3) 重合

15 固体触媒成分として、上記実施例31(2)で得られた成分(A) 14.6
mgを用いたことと、ガスクロマトグラフィー分析による系内のガス組成が、
水素=0.561mol%、1-ブテン=2.70mol%であったこと以外
は、実施例3(3)と同様にして重合を行った。

その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 65.1gが得られた。ジ
20 ルコニウム原子当たりの重合活性は $1.3 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、
固体触媒成分当りの重合活性は4460g/g固体触媒成分/時間であった。
また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=13.8$ 、 $\text{MFR}=0.14$ 、 $\text{MFRR}=138$ 、 $\text{SR}=1.10$ であった。

[実施例32]

25 (1) 接触物(e)の合成

窒素置換した200mlの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン40ml
、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2.0mol/リットル) 40ml (80m
mol) を入れ、5℃に冷却した。これに、3,5-ジフルオロフェノールの
テトラヒドロフラン溶液(2.33mol/リットル) 34.3ml (80m
30 mol) を120分間で滴下した。滴下終了後、5℃で90分間、その後40

℃で70分間さらに攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を下げ、 H_2O 0.72ml (40mmol) を80分で滴下した。滴下終了後、20℃で60分間、その後40℃で120分間さらに攪拌を行った。その結果、白黄色スラリー状物が得られた。室温で、終夜静置した後、揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その結果、黄色固体生成物14.7gを得た。

(2) 成分(A)の合成

窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例32(1)で合成した黄色固体生成物のうちの5.33g、テトラヒドロフラン 30mlを入れ、実施例1(2)で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 3.03gを入れて、40℃で2時間攪拌を行った。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、テトラヒドロフラン 30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 3.00gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 1.1 mmol/g$ 、 $F = 1.3 mmol/g$ であった。

(3) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.012MPaになるように加え、ブタンを700g、1-ブテンを50g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.50mol%、1-ブテン=2.62mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、濃度を2μmol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25mlを投入し、続いて上記実施例32(2)で得られた成分(A) 19.0mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 7gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.4 \times 10^7 g/mol Zr/時間$ で、固体触媒成分当りの重合活性は370g/g固体触媒成分/時間であった。また、得ら

れたオレフィン重合体は $M_w = 8.44 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.16$ 、 $[\eta] = 1.35$ であった。

〔実施例33〕

(1) 接触物 (e) の合成

- 5 窒素置換した200mlの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 40ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.0mmol/リットル) 40ml (80mmol) を入れ、5℃に冷却した。これに、パーフルオロ-tert-ブタノールのテトラヒドロフラン溶液 (2.33mmol/リットル) 34.3ml (80mmol) を120分間で滴下した。滴下終了後、5℃で90分間、その後40℃で70分間さらに攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を
10 下げ、 H_2O 0.72ml (40mmol) を80分で滴下した。滴下終了後、20℃で60分間、その後40℃で120分間さらに攪拌を行った。その結果、白黄色溶液が得られた。室温で、終夜静置した後、揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その結果、黄色固体生成物26.35gを得た。
15

(2) 成分 (A) の合成

- 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例33 (1) で合成した黄色固体生成物のうちの8.29g、テトラヒドロフラン 30mlおよび
20 実施例1 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 3.09gを入れて、40℃で2時間攪拌を行った。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、テトラヒドロフラン 30mlで5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 4.39gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.8mmol/g$ 、 $F = 3.4mmol/g$ であった。

(3) 重合

- 25 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.012MPaになるように加え、ブタンを700g、1-ブテンを50g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.51mol
30 %、1-ブテン=2.47mol%であった。これに、濃度を1mmol/m

1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 mlを投入し、続いて上記実施例33(2)で得られた成分(A) 20.0 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25 mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 13 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $2.6 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当たりの重合活性は650 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.3、MFR=0.96、MFRR=44.5、SR=1.40、 $M_w=8.98 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.65$ 、 $[\eta]=1.33$ であった。

[実施例34]

(1) 接触物(e)の合成

窒素置換した200 mlの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 40 ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2.0 mol/l /リットル) 40 ml (80 mmol)を入れ、5℃に冷却した。これに、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33 mol/l /リットル) 34.3 ml (80 mmol)を120分間で滴下した。滴下終了後、5℃で90分間、その後40℃で70分間さらに攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を下げ、 H_2O 0.72 ml (40 mmol)を80分で滴下した。滴下終了後、20℃で60分間、その後40℃で120分間さらに攪拌を行った。その結果、白黄色溶液が得られた。室温で、終夜静置した後、揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その結果、黄色固体生成物 15.47 gを得た。

(2) 成分(A)の合成

窒素置換した50 mlの四つ口フラスコに、上記実施例34(1)で合成した黄色固体生成物のうちの6.53 g、テトラヒドロフラン 30 mlおよび実施例1(2)で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 3.11 gを入れて、40℃で2時間攪拌を行った。ガラスフィルターで液体成分を取

り除いた後、テトラヒドロフラン 30 ml で5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 4.44 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.9 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 3.0 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

- 5 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.012 MPaになるように加え、ブタンを700 g、1-ブテンを50 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.51 mol %、1-ブテン=2.35 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/ml
- 10 1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 mlを投入し、続いて上記実施例34(2)で得られた成分(A) 16.0 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25 mol %)
- 15 をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 8 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.6 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は500 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $MFR = 0.77$ 、 $MFRR = 48.4$ 、 $SR = 1.38$ 、 $M_w = 8.28 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2.46$ 、 $[\eta] = 1.32$ であった。
- 20

[実施例35]

(1) 接触物(e)の合成

- 25 窒素置換した2リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 535 ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2 mol/リットル) 361 ml(722 mol)を入れ、-53℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 68.13 g(370 mmol)をテトラヒドロフラン 104 mlに溶解させた溶液を20分間で滴下した。滴下終了後、室温まで徐々に温度を上げ、
- 30 1時間攪拌を行った。その後、47℃に加熱し、1時間攪拌した。氷浴で20

℃まで温度を下げ、 H_2O 10.5 g (583 mmol) を100分間で滴下した。その結果、黄色透明液状物と、白色結晶に分かれた。室温で2時間、50℃で1時間攪拌を行うことにより内容物は、黄色透明液状物と、黄色オイル状物になった。室温で9時間静置した。黄色透明液状物の71体積%と、黄色ゲル状物の全量を、それぞれ窒素置換した別々のフラスコにわけ取り、それぞれ揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その後、黄色透明液状物由来の固形物にテトラヒドロフラン 803 ml を入れて溶解させ、これを黄色オイル状物由来の固形物に合わせ入れた。59.5時間静置することにより内容物は、黄色透明液状物と、少量の白色状粉末になった。減圧下、揮発性成分を留去した後、120℃で8時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 124 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=6.0\text{ mmol/g}$ 、 $\text{F}=13\text{ mmol/g}$ であった。

(2) 成分 (A) の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 35 (1) で得られた固体生成物 4.30 g、テトラヒドロフラン 30 ml を入れ、攪拌を行った。窒素流通下で800℃において加熱処理したシリカ（デピソン社製 Sylopol 948；平均粒子径=52.0 μm ；細孔容量=1.58 ml/g；比表面積=302 m^2/g ）2.95 g を加え、40℃に昇温し、2時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30 ml で5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分 (A) を4.35 g 得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=2.6\text{ mmol/g}$ 、 $\text{F}=3.5\text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.012 MPa になるように加え、ブタンを700 g、1-ブテンを50 g 仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.481 mol%、1-ブテン=2.92 mol%であった。これに、濃度を1 mmol/ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投

入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol}/\text{ml}$ に調整したラセミーエチレンビス（
ーインデニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 ml を投
入し、続いて上記実施例 35（2）で得られた成分（A） 16.3 mg を固体
触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン／水素混合ガス（
5 水素 $0.181 \text{ mol}\%$ ）をフィードしながら 70°C で、 60 分間重合を行っ
た。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 54.1 g が得られた。
ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.1 \times 10^8 \text{ g}/\text{mol Zr}/\text{時間}$ で
、固体触媒成分当りの重合活性は $3320 \text{ g}/\text{g}$ 固体触媒成分／時間であった
。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=16.0$ 、 $\text{Mw}=108000$
10、 $\text{Mw}/\text{Mn}=4.40$ 、 $\text{MFR}=0.846$ 、 $\text{MFRR}=58.9$ 、 $\text{SR}=1.31$ であった。

[実施例 36]

（1）成分（A）の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 35
15（1）で得られた固体生成物 4.41 g 、テトラヒドロフラン 30 ml を
入れ、攪拌を行った。窒素流通下で 300°C において加熱処理したシリカ（デ
ビソン社製；平均粒子径 $=45.6 \mu\text{m}$ ；細孔容量 $=1.63 \text{ ml}/\text{g}$ ；比表
面積 $=527 \text{ m}^2/\text{g}$ ） 3.02 g を加え、 40°C に昇温し、 2 時間攪拌を行
った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 3
20 0 ml で 5 回洗浄を行った。減圧下、 120°C で 8 時間乾燥を行うことにより
、成分（A）を 3.98 g 得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=2.6 \text{ mmol}/\text{g}$
、 $\text{F}=4.2 \text{ mmol}/\text{g}$ であった。

（2）重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ
25 ーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.012 MPa になるように加え、ブ
タンを 700 g 、 1 ーブテンを 50 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガ
スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 $=0.452 \text{ mol}\%$
 1% 、 1 ーブテン $=2.82 \text{ mol}\%$ であった。これに、濃度を $1 \text{ mmol}/$
30 ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投

入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol}/\text{ml}$ に調整したラセミーエチレンビス（
ーインデニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 ml を投
入し、続いて上記実施例 36（1）で得られた成分（A） 13.3 mg を固体
触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン／水素混合ガス（
5 水素 $0.194 \text{ mol}\%$ ）をフィードしながら 70°C で、60 分間重合を行っ
た。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 46.5 g が得られた。
ジルコニウム原子当たりの重合活性は $9.3 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で
、固体触媒成分当たりの重合活性は $3500 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった
。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=14.1$ 、 $\text{Mw}=118000$
10 、 $\text{Mw}/\text{Mn}=7.44$ 、 $\text{MFR}=0.180$ 、 $\text{MFRR}=144$ 、 $\text{SR}=1$
。13 であった。

[実施例 37]

（1）成分（A）の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 35
15 （1）で得られた固体生成物 4.45 g 、テトラヒドロフラン 30 ml を
入れ、攪拌を行った。アクリロニトリル重合体ーアミン架橋体である有機ポリ
マー担体（住友化学工業社製 KA-892；比表面積 $=34.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ；ア
ミン官能基量 $=7 \text{ mmol/g}$ ） 3.09 g を加え、 40°C に昇温し、2 時間
攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフ
20 ラン 30 ml で 5 回洗浄を行った。減圧下、 120°C で 8 時間乾燥を行うこ
とにより、成分（A）を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=0.58 \text{ mmol/g}$
、 $\text{F}=1.1 \text{ mmol/g}$ であった。

（2）重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ
25 ープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.012 MPa になるように加え、ブ
タンを 700 g 、1-ブテンを 50 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガ
スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 $=0.528 \text{ mol}\%$
1-ブテン $=3.00 \text{ mol}\%$ であった。これに、濃度を $1 \text{ mmol}/$
30 ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投

入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol}/\text{ml}$ に調整したラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 ml を投入し、続いて上記実施例 37（1）で得られた成分（A） 13.8 mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス（水素 $0.184 \text{ mol}\%$ ）をフィードしながら 70°C で、60 分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 11.4 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $2.3 \times 10^7 \text{ g}/\text{mol Zr}/\text{時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は $826 \text{ g}/\text{g 固体触媒成分}/\text{時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=5.39$ 、 $\text{Mw}=80900$ 、 $\text{Mw}/\text{Mn}=2.40$ 、 $\text{MFR}=1.41$ 、 $\text{MFRR}=34.7$ 、 $\text{SR}=1.47$ であった。

[実施例 38]

（1）成分（A）の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 35（1）で得られた固体生成物 4.34 g 、テトラヒドロフラン 30 ml を入れ、攪拌を行った。4-ビニルピリジン重合体である有機ポリマー担体（広栄化学社製 4VP；比表面積 $=35.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ；ピリジン官能基量 $=3.6 \text{ mmol}/\text{g}$ ） 3.07 g を加え、 40°C に昇温し、2 時間攪拌を行った。その後、液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフラン 30 ml で 5 回洗浄を行った。減圧下、 120°C で 8 時間乾燥を行うことにより、成分（A）を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=1.4 \text{ mmol}/\text{g}$ 、 $\text{F}=3.3 \text{ mmol}/\text{g}$ であった。

（2）重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.012 MPa になるように加え、ブタンを 700 g 、1-ブテンを 50 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 $=0.577 \text{ mol}\%$ 、1-ブテン $=3.00 \text{ mol}\%$ であった。これに、濃度を $1 \text{ mmol}/\text{ml}$ に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投

入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol}/\text{ml}$ に調整したラセミーエチレンビス（
ーインデニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 ml を投
入し、続いて上記実施例 38（1）で得られた成分（A） 11.4 mg を固体
触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン／水素混合ガス（
5 水素 $0.184 \text{ mol}\%$ ）をフィードしながら 70°C で、60 分間重合を行っ
た。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 13.8 g が得られた。
ジルコニウム原子当たりの重合活性は $2.8 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で
、固体触媒成分当たりの重合活性は $1210 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった
。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=6.17$ 、 $\text{Mw}=87200$ 、
10 $\text{Mw/Mn}=2.44$ 、 $\text{MFR}=0.679$ 、 $\text{MFRR}=54.8$ 、 $\text{SR}=1$
、 48 であった。

[実施例 39]

（1）成分（A）の合成

減圧乾燥後、窒素で置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 35
15 （1）で得られた固体生成物 4.37 g 、テトラヒドロフラン 30 ml を
入れ、攪拌を行った。スチレンとジビニルベンゼンとの共重合体である有機ポ
リマー担体（住友化学社製 CS-1；ジビニルベンゼン単位含量 $=39.5$ 重
量%；平均粒子径 $=33.0 \mu\text{m}$ ；細孔容量 $=1.05 \text{ ml/g}$ ） 3.07 g
を加え、 40°C に昇温し、2 時間攪拌を行った。テトラヒドロフランを減圧下
20 留去した後、再びテトラヒドロフランを 40 ml 加え 40°C に昇温した。その
後、ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、固体成分をテトラヒドロフ
ラン 30 ml で 5 回洗浄を行った。減圧下、 120°C で 8 時間乾燥を行うこ
とにより、成分（A）を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=0.077 \text{ mmol/g}$ 、
 $\text{F}=1.3 \text{ mmol/g}$ であった。

25 （2）重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ
ープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.012 MPa になるように加え、ブ
タンを 700 g 、1-ブテンを 50 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガ
30 スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 $=0.54 \text{ mol}$

%、1-ブテン=2.78mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、濃度を2 μ mol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25mlを投入し、続いて上記実施例39(1)で得られた成分(A) 15.3mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.184mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 8.3gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.7×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は542 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=7.20、MFR=2.54、MFR R=28.7、SR=1.61であった。

[実施例40]

(1) 接触物(e)の合成

15 窒素置換した300mlの四つ口フラスコに、トルエン 100ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル) 40ml(80mmol)を入れ、5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶液(2.77mol/リットル) 11.6ml(32.1mmol)を40分間で滴下した。滴下終了後、20℃まで徐々に温度を上げた。その後、20℃でH₂O 1.58ml(87.7mmol)を60分間で滴下した。滴下終了後、還流条件下(91℃)で6時間攪拌を行った。その結果、接触物(e)のスラリー、140mlを得た。仕込んだ試薬の量から計算すると、スラリー濃度は0.57mmol(Zn原子換算)/ml(スラリー)である。

(2) 成分(A)の合成

25 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例40(1)で合成した接触物(e)のスラリー 45ml(25.7mmol-Zn)を入れた。ガラスフィルターで溶媒を除去した後、メチル-tert-ブチルエーテル40ml、窒素流通下で300℃において加熱処理したシリカ(デビソン社製 Syl o p o l 948; 平均粒子径=59 μ m; 細孔容量=1.61ml/g; 比表面積=306m²/g) 2.99gを入れた。40℃に加熱し、2時間

攪拌を行った後、ガラスフィルターで液体成分を取り除き、トルエン 30 ml で4回、ヘキサン 30 ml で1回洗浄した。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 5.98 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 3.2 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 5.1 \text{ mmol/g}$ であった。

- 5 (3) 重合 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.017 MPaになるように加え、ブタンを695 g、1-ブテンを55 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.759 mol%、1-ブテン=2.62 mol%であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 mlを投入し、続いて上記実施例40(2)で得られた成分(A) 8.1 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.203 mol%)ををフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 28.6 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.9 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は3530 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.3、MFR=1.90、MFRR=43.4、SR=1.32であった。
- 10
15
20

[実施例41]

(1) 成分(A)の合成

- 窒素置換した50 mlの四つ口フラスコに、上記実施例40(1)で合成した接触物(e)のスラリー 45 ml (25.7 mmol-Zn)を入れた。ガラスフィルターで溶媒を除去した後、エタノール40 mlを入れた。したがってエタノール分率は100体積%である。実施例40(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ3.10 gを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、ガラスフィルターで液体成分を取り除き、トルエン 30 mlで4回、ヘキサン 30 mlで1回洗浄した。減圧下、120℃で8時
- 25
30

間乾燥を行うことにより、成分(A) 3.82 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.4 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 2.5 \text{ mmol/g}$ であった。

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレ
5 ープ内を真空にし、水素をその分圧が0.017 MPaになるように加え、ブ
タンを695 g、1-ブテンを55 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガ
スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.752 mo
1%、1-ブテン=2.62 mol%であった。これに、濃度を1 mmol/
10 mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投
入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1
-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 mlを投
入し、続いて上記実施例41(1)で得られた成分(A) 8.4 mgを固体触
媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水
15 素0.203 mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った
。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 11.9 gが得られた。ジ
ルコニウム原子当たりの重合活性は $7.9 \times 10^6 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、
固体触媒成分当りの重合活性は $1420 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。
また、得られたオレフィン重合体は $SCB = 14.6$ 、 $MFR = 2.03$ 、 M
20 $FRR = 48.8$ 、 $SR = 1.53$ であった。

[実施例42]

(1) 接触物(e)の合成

窒素置換した1000 mlの四つ口フラスコに、トルエン300 ml、ジエ
チル亜鉛のヘキサン溶液(2 mol/リットル) 120 ml(240 mmol
25)を入れ、5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶
液(2.77 mol/リットル) 34.8 ml(96.3 mmol)を40分
間で滴下した。滴下終了後、20℃まで徐々に温度を上げた。その後、20℃
で H_2O 4.74 ml(263 mmol)を60分間で滴下した。滴下終了
後、還流条件下(91℃)で6時間攪拌を行った。その結果、接触物(e)の
30 スラリー 420 mlを得た。仕込んだ試薬の量から計算すると、スラリー濃

度は $0.57 \text{ mmol (Zn原子換算) / ml (スラリー)}$ である。

(2) 成分 (A) の合成

窒素置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 42 (1) で合成した接触物 (e) のスラリー 45 ml (25.7 mmol-Zn) を入れた。

- 5 グラスフィルターで溶媒を除去した後、エタノール 2 ml およびトルエン 38 ml を入れた。したがってエタノール分率は 5 体積\% である。実施例 40 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 3.03 g を入れた。
10 40°C に加熱し、2 時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、トルエン 30 ml を加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。
以上の洗浄操作を計 4 回繰り返した。同様の洗浄操作をヘキサン 30 ml で 2 回行った。グラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、 120°C で 8 時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 3.51 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn} = 2.4 \text{ mmol/g}$ 、 $\text{F} = 3.8 \text{ mmol/g}$ であった。

15 (3) 重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.017 MPa になるように加え、ブタンを 695 g 、1-ブテンを 55 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。
20 スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 $= 0.713 \text{ mol\%}$ 、1-ブテン $= 2.55 \text{ mol\%}$ であった。これに、濃度を 1 mmol/ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 ml を投入し、続いて上記実施例 42 (2) で得られた成分 (A) 8.0 mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス (水素 0.200 mol\%) をフィードしながら 70°C で、60 分間重合を行った。
25 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 28.7 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.9 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、
30 固体触媒成分当りの重合活性は $3590 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。

また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.2、MFR=0.780、MFR_R=58.6、SR=1.25であった。

〔実施例43〕

(1) 成分(A)の合成

- 5 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例42(1)で合成した接触物(e)のスラリー 45ml (25.7mmol-Zn)を入れた。ガラスフィルターで溶媒を除去した後、エタノール 8mlおよびトルエン 32mlを入れた。したがってエタノール分率は20体積%である。実施例40(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ2.65gを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、トルエン 30mlを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計4回繰り返した。同様の洗浄操作をヘキサン 30mlで1回行った。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 4.17gを得た。元素分析の結果、Zn=3.7mmol/g、F=3.8mmol/gであった。
- 10
15

(2) 重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.017MPaになるように加え、ブタンを695g、1-ブテンを55g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.693mol%、1-ブテン=2.79mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、濃度を2μmol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75mlを投入し、続いて上記実施例43(1)で得られた成分(A) 9.3mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.200mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。
- 20
25
30
- 。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 60.6gが得られた。ジ

ルコニウム原子当たりの重合活性は $4.0 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、
固体触媒成分当りの重合活性は $6520 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。
また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB} = 17.1$ 、 $\text{MFR} = 4.61$ 、 $\text{MFRR} = 41.2$ 、 $\text{SR} = 1.42$ であった。

5 〔実施例 4 4〕

 (1) 成分 (A) の合成

 窒素置換した 50 ml の四つ口フラスコに、上記実施例 4 2 (1) で合成した接触物 (e) のスラリー 45 ml (25.7 mmol-Zn) を入れた。
 グラスフィルターで溶媒を除去した後、エタノール 16 ml およびトルエン
10 24 ml を入れた。したがってエタノール分率は 40 体積\% である。実施例
 4 0 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 3.15 g を入
 れた。 40°C に加熱し、2 時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層の
 スラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、トルエン 30 ml を
 加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除い
15 た。以上の洗浄操作を計 4 回繰り返した。同様の洗浄操作をヘキサン 30 ml
 で 1 回行った。グラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、 120°C
 で 8 時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 4.98 g を得た。元素分析
 の結果、 $\text{Zn} = 3.8 \text{ mmol/g}$ 、 $\text{F} = 3.7 \text{ mmol/g}$ であった。

 (2) 重合

20 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ
 ープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.017 MPa になるように加え、ブ
 タンを 695 g 、1-ブテンを 55 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、
 エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガ
 スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 $= 0.680 \text{ mol}$
25 $\%$ 、1-ブテン $= 2.87 \text{ mol\%}$ であった。これに、濃度を 1 mmol/
 ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投
 入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス (1-
 インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 ml を投
 入し、続いて上記実施例 4 4 (1) で得られた成分 (A) 9.2 mg を固体触
30 媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス (水

素0.200mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体44.9gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 3.0×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は4880 g/g固体触媒成分/時間であった。

- 5 また、得られたオレフィン重合体はSCB=12.5、MFR=1.23、MFR=54.6、SR=1.41であった。

[実施例45]

(1) 成分(A)の合成

- 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、トルエン20ml、ジエチル
10 亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル)12.8ml(25.6mmol)
を入れ、2℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶
液(2.77mol/リットル)3.7ml(10.2mmol)を40分間
で滴下した。滴下終了後、2℃で20分間攪拌した。2℃でH₂O0.51
ml(28.3mmol)を60分間で滴下した。その直後に、実施例40(
15 2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ2.98gを、2℃で
入れた。2℃で1時間攪拌を行った後、60℃に加熱し、2時間攪拌を行った。
固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、
これに、トルエン30mlを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、
上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計4回繰り返した。同様
20 の洗浄操作をヘキサン30mlで1回行った。ガラスフィルターで液体成分
を取り除いた後、減圧下、室温で乾燥を行うことにより、成分(A)5.88
gを得た。元素分析の結果、Zn=3.5mmol/g、F=6.3mmol
/gであった。

(2) 重合

- 25 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレ
ープ内を真空にし、水素をその分圧が0.017MPaになるように加え、ブ
タンを695g、1-ブテンを55g仕込み、70℃まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガ
スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.707mo
30 1%、1-ブテン=2.82mol%であった。これに、濃度を1mmol/

ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 ml を投入し、続いて上記実施例 45 (1) で得られた成分 (A) 8.8 mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素 0.200 mol%) をフィードしながら 70℃ で、60 分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 94.9 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $6.3 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当たりの重合活性は $10800 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=15.8$ 、 $\text{MFR}=3.15$ 、 $\text{MFRR}=41.9$ 、 $\text{SR}=1.38$ であった。

[実施例 46]

(1) 成分 (A) の合成

窒素置換した 50 ml の四つ口フラスコに、トルエン 20 ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2 mol/l リットル) 12.8 ml (25.6 mmol) を入れ、5℃ に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶液 (2.77 mol/l リットル) 3.7 ml (10.2 mmol) を 40 分間で滴下した。滴下終了後、5℃ で 20 分間攪拌した。5℃ で H_2O 0.51 ml (28.3 mmol) を 60 分間で滴下した。滴下終了後 5℃ で 1 時間攪拌した。そこへ、実施例 40 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.93 g を、2℃ で入れた。2℃ で 1 時間攪拌を行った後、40℃ に加熱し、2 時間攪拌を行った。固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、トルエン 30 ml を加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計 4 回繰り返した。同様の洗浄操作をヘキサン 30 ml で 1 回行った。ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、室温で乾燥を行うことにより、成分 (A) 5.84 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=3.4 \text{ mmol/g}$ 、 $\text{F}=5.3 \text{ mmol/g}$ であった。

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ

ープ内を真空にし、水素をその分圧が0.017MPaになるように加え、ブタンを695g、1-ブテンを55g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.748mol %、1-ブテン=2.59mol %であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、濃度を2μmol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75mlを投入し、続いて上記実施例46(1)で得られた成分(A) 8.8mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.200mol %)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 57.4gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 3.8×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は6520 g/g固体触媒成分/時間であった。

また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.4、MFR=0.453、MFRR=40.2、SR=1.16であった。

[実施例47]

(1) 成分(A)の合成

窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、トルエン20ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル) 12.8ml (25.6mmol)を入れ、5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶液(2.77mol/リットル) 3.7ml (10.2mmol)を40分間で滴下した。滴下終了後、5℃で20分間攪拌した。5℃でH₂O 0.51ml (28.3mmol)を60分間で滴下した。滴下終了後5℃で3時間攪拌した。そこへ、実施例40(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ3.01gを、4℃で入れた。4℃で1時間攪拌を行った後、60℃に加熱し、2時間攪拌を行った。固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。洗浄操作として、これに、トルエン 30mlを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除いた。以上の洗浄操作を計4回繰り返した。同様の洗浄操作をヘキサン 30mlで1回行った。

ガラスフィルターで液体成分を取り除いた後、減圧下、室温で乾燥を行うことにより、成分(A) 4.31 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.4 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 3.9 \text{ mmol/g}$ であった。

(2) 重合

- 5 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.017 MPaになるように加え、ブタンを695 g、1-ブテンを55 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.624 mol %、1-ブテン=2.67 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 mlを投入し、続いて上記実施例47(1)で得られた成分(A) 8.3 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.200 mol %)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 42.6 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $2.8 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は5130 g/g固体触媒成分/時間であった。
- 10 20 また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.3、MFR=0.135、MFRR=141、SR=1.12であった。

[実施例48]

(1) 成分(A)の合成

- 25 窒素置換した50 mlの四つ口フラスコに、実施例40(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ3.00 g、トルエン 30 ml、 H_2O 0.149 g (8.25 mmol)を入れ、室温にて30分攪拌した。この間にトルエン中に液滴状に存在していた H_2O は目視で観察されなくなり(シリカに吸着されたものと思われる)均一なスラリーとなった。これに、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶液(2.0 mol/リットル) 1.8 ml
- 30 (3.6 mmol)を加え氷浴にて5℃に冷却した。これにジエチル亜鉛のヘ

キサン溶液 (2 mmol/リットル) 4.5 ml (9.0 mmol) を1時間で滴下した。滴下終了後、5℃で1時間攪拌し、40℃に昇温、40℃で1時間攪拌し、更に60℃に昇温、60℃にて1時間攪拌した。フィルターにてろ過を行った後、40℃、トルエン 30 ml にて3回、室温、ヘキサン 30 ml にて2回、フィルターを用いた洗浄を行った。次いで、残った固体成分を減圧下、40℃で1時間、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分 (A) を得た。120℃乾燥した成分 (A) は元素分析の結果、Zn=2.1 mmol/g、F=3.4 mmol/g であった。

(2) 重合 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.017 MPa になるように加え、ブタンを695 g、1-ブテンを55 g 仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.738 mol%、1-ブテン=2.93 mol% であった。これに、濃度を1 mmol/ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投入した。次に、濃度を2 μ mol/ml に調整したラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 ml を投入し、続いて上記実施例 48 (1) で得られた成分 (A) 7.3 mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス (水素0.203 mol%) をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 44.5 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 3.0×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は6100 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.0、MFR=1.32、MFRR=42.7、SR=1.44 であった。

[実施例 49]

(1) 成分 (A) の合成

窒素置換した50 ml の四つ口フラスコに、実施例 40 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.99 g、ヘキサン 30 ml、H₂O 0.149 g (8.29 mmol) を入れ、室温にて30分攪拌した。こ

の間にヘキサン中に液滴状に存在していた H_2O は目視で観察されなくなり（シリカに吸着されたものと思われる）均一なスラリーとなった。これに、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶液（ 2.0 mmol/l ） 1.8 ml （ 3.6 mmol ）を加え氷浴にて 5°C に冷却した。これにジエチル亜鉛のヘキサン溶液（ 2 mmol/l ） 4.5 ml （ 9.0 mmol ）を1時間で滴下した。滴下終了後、 5°C で1時間攪拌し、 40°C に昇温、 40°C で2時間攪拌した。フィルターにてろ過を行った後、 40°C 、ヘキサン 30 ml にて3回、フィルターを用いた洗浄を行った。次いで、残った固体成分を減圧下、 40°C で1時間、 120°C で8時間乾燥を行うことにより、成分（A）を得た。
10 . 120°C 乾燥した成分（A）は元素分析の結果、 $Zn=2.1\text{ mmol/g}$ 、 $F=4.0\text{ mmol/g}$ であった。

（2）重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.017 MPa になるように加え、ブタンを 695 g 、1-ブテンを 55 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素= $0.789\text{ mol}\%$ 、1-ブテン= $2.78\text{ mol}\%$ であった。これに、濃度を 1 mmol/ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投入した。次に、濃度を $2\text{ }\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 ml を投入し、続いて上記実施例49（1）で得られた成分（A） 7.8 mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス（水素 $0.200\text{ mol}\%$ ）をフィードしながら 70°C で、60分間重合を行った。
20 . その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 53.9 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $3.6\times 10^7\text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は $6910\text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB=15.0$ 、 $MFR=3.00$ 、 $MFRR=42.0$ 、 $SR=1.48$ であった。

30 [実施例50]

(1) 成分 (A) の合成

窒素置換した 50 ml の四つ口フラスコに、実施例 40 (2) で使用したものと
同じロットの加熱処理したシリカ 2.98 g、テトラヒドロフラン 30
ml、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液 (2.0 mmol/
5 リットル) 5.4 ml (10.8 mmol)、 H_2O 0.458 g (25.4 mmol) を入れ、氷浴にて 5℃ に冷却した。これにジエチル亜鉛のヘキサ
ン溶液 (2 mmol/リットル) 13.4 ml (27 mmol) を 1 時間で滴下
した。滴下終了後、5℃ で 1 時間攪拌し、40℃ に昇温、40℃ で 2 時間攪拌
した。40℃ にて、固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除き、さ
10 らにガラスフィルターにて液体成分を取り除いた。洗浄操作として、これに、
テトラヒドロフラン 30 ml を加え、40℃ に昇温するまで攪拌を行った後、
固体成分を沈降させ、上層のスラリー部分を取り除き、ガラスフィルターに
て残りの液体成分を取り除いた。以上の洗浄操作を計 5 回繰り返した。次いで
、残った固体成分を減圧下、120℃ で 8 時間乾燥を行うことにより、成分 (A)
15 A) 4.92 g を得た。元素分析の結果、 $Zn = 3.5 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 4.4 \text{ mmol/g}$ であった。

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ
ープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.012 MPa になるように加え、ブ
20 タンを 700 g、1-ブテンを 50 g 仕込み、70℃ まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガ
スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 = 0.574 mol
1 %、1-ブテン = 2.40 mol % であった。これに、濃度を 1 mmol/
ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投
25 入した。次に、濃度を 2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス (1-
インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 ml を投
入し、続いて上記実施例 50 (1) で得られた成分 (A) 13.4 mg を固体
触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス (水
素 0.193 mol %) をフィードしながら 70℃ で、60 分間重合を行っ
30 た。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 42.1 g が得られた。

ジルコニウム原子当たりの重合活性は 8.4×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は 3140 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は SCB=17.8、MFR=22.0、SR=1.54 であった。

5 [実施例 51]

(1) 成分 (A) の合成

窒素置換した 50 ml の四つ口フラスコに、実施例 40 (2) で使用したものと
同じロットの加熱処理したシリカ 3.05 g、ヘキサン 30 ml、 H_2O 0.081 g (4.5 mmol) を入れ、室温にて 30 分攪拌した。この
10 間にヘキサン中に液滴状に存在していた H_2O は目視で観察されなくなり (シリカに吸着されたものと思われる) 均一なスラリーとなった。氷浴にて 5℃ に冷却した後、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.01 mol/リットル) 4.48 ml (9 mmol) を 1 時間で滴下した。滴下終了後、5℃ で 30 分間攪拌し、60℃ に昇温、60℃ で 1 時間攪拌した。続いて、氷浴にて 5℃ に冷却
15 した後、ペンタフルオロフェノールのトルエン溶液 (2.00 mol/リットル) 4.5 ml (9.0 mmol) を 1 時間で滴下した。滴下終了後、5℃ で 30 分間攪拌し、60℃ に昇温、60℃ で 1 時間攪拌した。フィルターにてろ過を行った後、60℃、ヘキサン 30 ml にて 4 回、フィルターを用いた洗浄を行った。次いで、残った固体成分を減圧下、40℃ で 1 時間、120℃ で
20 8 時間乾燥を行うことにより、成分 (A) を得た。元素分析の結果、Zn=1.8 mmol/g、F=6.4 mmol/g であった。

[0270]

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ
25 ープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.015 MPa になるように加え、ブタンを 695 g、1-ブテンを 55 g 仕込み、70℃ まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.802 mol%、1-ブテン=2.32 mol% であった。これに、濃度を 1 mmol/
30 ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投

入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol}/\text{ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 ml を投入し、続いて上記実施例 51 (1) で得られた成分 (A) 10.3 mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素 $0.212 \text{ mol}\%$) をフィードしながら 70°C で、60 分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 58 g が得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $3.9 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は $5630 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=11.7$ 、 $\text{MFR}=1.54$ 、 $\text{MFRR}=43.6$ 、 $\text{SR}=1.40$ であった。

[実施例 52]

(1) 成分 (A) の合成

窒素置換した 5 リットルの四つ口フラスコに、ヘキサン 1.5 リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.01 mol/リットル) 1.49 リットル (3.0 mol) を入れ 5°C に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 198.8 g (1.07 mol) をヘキサン 342 ml とトルエン 194 ml との混合溶媒に溶解させた溶液を 85 分間で滴下した。滴下終了後、 5°C で 1 時間攪拌した。その後、 40°C に加熱し、1 時間攪拌した後、室温にて一晩静置した。氷浴で 20°C にした後、実施例 40 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 359 g を入れ、次いでヘキサン 0.3 リットルを入れてフラスコ壁面に付着したシリカを洗い流した。5 分攪拌後、 H_2O 44.2 g (2.46 mol) を 1 時間で滴下した。滴下終了後、 20°C で 1 時間、 40°C で 2 時間、 60°C で 2 時間攪拌した。その後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフェルターにてろ過した。洗浄操作として、これに、ヘキサン 3 リットルを加え、攪拌を行った後、静置し、固体成分を沈降させ、同様に界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、残りの液成分をフィルターにてろ過した。以上の洗浄操作を計 3 回繰り返した。その後、固体成分を減圧下、 60°C で 4 時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 814 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=3.7$

mmol/g、 $F=6.3$ mmol/gであった。

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.015 MPaになるように加え、ブタンを690 g、1-ブテンを60 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.76 mol %、1-ブテン=2.42 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 μ mol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 mlを投入し、続いて上記実施例52(1)で得られた成分(A) 9.4 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.23 mol %)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 83 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 5.5×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は883 \pm 0 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.2、MFR=0.09、MFR_R=127、SR=1.05であった。

20 [実施例53]

(1) 成分(A)の合成

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、トルエン 1.5リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2.01 mol/リットル) 1.49リットル(3.0 mol)を入れ5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 277.1 g(1.51 mol)をトルエン 585 mlに溶解させた溶液を100分間で滴下した。滴下終了後、5℃で1時間攪拌した。その後、40℃に加熱し、1時間攪拌した。氷浴で5℃にした後、実施例40(2)で使

25 用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ355 gを入れ、次いでトルエン 0.3リットルを入れてフラスコ壁面に付着したシリカを洗い流した。5分

30 攪拌後、H₂O 41.0 g(2.28 mol)を1時間で滴下した。滴下終

了後、5℃で2.5時間、80℃で2時間攪拌した。その後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフェルターにてろ過した後、トルエン 3リットルを加え、室温にて一晩静置した。その後、
5 80℃でトルエン 3リットルにて4回、室温でヘキサン 3リットルにて2回、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフェルターにてろ過する洗浄を行った。その後、固体成分を減圧下、60℃で2時間乾燥を行うことにより、成分(A) 864 gを得た。元素分析の結果、
10 $Zn = 3.5 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 6.8 \text{ mmol/g}$ であった。

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.015 MPaになるように加え、ブタンを690 g、1-ブテンを60 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、
15 エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.70 mol%、1-ブテン=3.01 mol%であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-
20 インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 mlを投入し、続いて上記実施例53(1)で得られた成分(A) 8.7 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.26 mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 85 gが得られた。ジルコニウム
25 ム原子当たりの重合活性は $5.7 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は9770 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=16.8であった。

[実施例54]

(1) 成分(A)の合成

30 窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、トルエン 2.5リットル、

テトラヒドロフラン 71 ml およびジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.01 mol/l / リットル) 0.871 リットル (1.75 mol) を入れ 5°C に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 164.8 g (0.90 mol) をトルエン 277 ml に溶解させた溶液を80分間で滴下した。滴下終了後、 5°C で1時間攪拌した。その後、 40°C に加熱し、1時間攪拌した。氷浴で 5°C にした後、実施例40 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 350 g を入れ、次いでトルエン 0.1 リットルを入れてフラスコ壁面に付着したシリカを洗い流した。5分間攪拌後、 H_2O 23.8 g (1.32 mol) を1.5時間で滴下した。滴下終了後、 5°C で85分間、 40°C で2時間攪拌した。その後、室温にて一晩静置した。その後 80°C で2時間攪拌した。その後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフェルターにてろ過した後、トルエン 3.5 リットルを加え 95°C で2時間攪拌した。その後、 95°C でトルエン 3.5 リットルにて4回、室温でヘキサン 3.5 リットルにて2回、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフェルターにてろ過する洗浄を行った。その後、固体成分を減圧下、 120°C で4時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 571 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn} = 2.6 \text{ mmol/g}$ 、 $\text{F} = 4.9 \text{ mmol/g}$ であった。

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.015 MPa になるように加え、ブタンを690 g、1-ブテンを60 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 = $0.74 \text{ mol}\%$ 、1-ブテン = $2.75 \text{ mol}\%$ であった。これに、濃度を 1 mmol/ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75 ml を投入

- し、続いて上記実施例54(1)で得られた成分(A) 8.4mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.26mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 116gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 7.7×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は13800 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=16.9、MFR=1.70、MFR R=46.0、SR=1.29であった。

[実施例55]

10 (1) 成分(A)の合成

- 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2.01mol/リットル) 12.5ml (25mmol)、テトラヒドロフラン 12.5mlを入れ5℃に冷却した。これに、濃度を2mmol/mlに調整したペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液 6.25ml
15 1を21分間で滴下した。滴下終了後、5℃で1時間、40℃で1時間攪拌した。その後、氷浴で5℃にした後、実施例40(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ2.98gを入れ、次いでテトラヒドロフラン 8mlを入れてフラスコ壁面に付着したシリカを洗い流した。5分攪拌後、H₂O 0.34g (18.8mmol)を38分間で滴下した。滴下終了後、5
20 ℃で2.5時間、60℃で2時間攪拌した。その後、80℃でトルエン 25mlにて4回、室温でヘキサン 25mlにて2回、フィルターを用いた洗浄を行った。その後、固体成分を減圧下、120℃で2時間乾燥を行うことにより、成分(A) 4.80gを得た。元素分析の結果、Zn=2.9mmol/g、F=5.3mmol/gであった。

25 (2) 重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.015MPaになるように加え、ブタンを690g、1-ブテンを60g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガ
30 スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.74mol

5 %、1-ブテン=3.19mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、濃度を2 μ mol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.75mlを投入し、続いて上記実施例55(1)で得られた成分(A) 8.0mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 174gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.2×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当りの重合活性は21800 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=14.7、MFR=0.89、MFR R=63.3、SR=1.29であった。

[実施例56]

(1) 接触物(e)の合成

15 窒素置換した200mlの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 40ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2mol/リットル) 40ml(80mmol)を入れ、5℃に冷却した。これに、3,4,5-トリフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33mol/リットル) 34.3ml(80mmol)を120分間で滴下した。滴下終了後、5℃で90分間、その後20℃で70分間さらに攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を下げ、H₂O 0.72ml(40mmol)を80分間で滴下した。滴下終了後、20℃で60分間、その後40℃で120分間さらに攪拌を行った。その結果、透明液状物と、黄色ゲル状物に分かれた。室温で、終夜静置した後、揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その結果、黄色固体生成物 17.05gを得た。

(2) 成分(A)の合成

30 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例56(1)で合成した黄色固体生成物のうちの5.98g、テトラヒドロフラン 30ml、実施例1(2)で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 3.15gを入れて、40℃で2時間攪拌を行った。ガラスフィルターで液体成分を取り除い

た後、テトラヒドロフラン 30 ml で5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 4.45 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.1 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 2.4 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

- 5 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.009 MPaになるように加え、ブタンを700 g、1-ブテンを50 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.36 mol %、1-ブテン=2.67 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/ml
- 10 1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 mlを投入し、続いて上記実施例56(2)で得られた成分(A) 16.6 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25 mol %)
- 15 をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、オレフィン重合体 78 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.6 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は4700 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=16.3、MFR=1.99、MFRR=50.4、SR=1.36、 $M_w = 9.51 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 8.99$ 、 $[\eta] = 1.26$ であった。

[実施例57]

(1) 重合

- 25 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.012 MPaになるように加え、ブタンを700 g、1-ブテンを50 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.51 mol %、1-ブテン=2.91 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/ml
- 30

1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を $2 \mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 mlを投入し、続いて実施例56(2)で得られた成分(A) 18.0 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25 mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、オレフィン重合体 75 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.5 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は $4170 \text{ g/g 固体触媒成分/時間}$ であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=17.2$ 、 $\text{MFR}=7.03$ 、 $\text{MFRR}=39.9$ 、 $\text{SR}=1.45$ 、 $\text{Mw}=6.83 \times 10^4$ 、 $\text{Mw/Mn}=7.32$ 、 $[\eta]=1.04$ であった。

[実施例58]

(1) 接触物(e)の合成

15 窒素置換した200 mlの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 40 ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2 mol/l リットル) 40 ml (80 mmol)を入れ、5℃に冷却した。これに、3, 4, 5-トリフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.33 mol/l リットル) 13.7 ml (32 mmol)を45分間で滴下した。滴下終了後、5℃で90分間、その後40℃で70分間さらに攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を下げ、 H_2O 1.30 ml (72 mmol)を145分間で滴下した。滴下終了後、20℃で60分間、その後40℃で120分間さらに攪拌を行った。その結果、透明液状物と、黄色ゲル状物に分かれた。室温で、終夜静置した後、揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で8時間乾燥を行った。その結果、黄色固体生成物 10.39 gを得た。

(2) 成分(A)の合成

窒素置換した50 mlの四つ口フラスコに、上記実施例58(1)で合成した黄色固体生成物のうちの3.65 g、テトラヒドロフラン 30 ml、上記実施例1(2)で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 3.08 gを入れて、40℃で2時間攪拌を行った。ガラスフィルターで液体成分を取

り除いた後、テトラヒドロフラン 30 ml で5回洗浄を行った。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 4.76 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 3.1 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 2.4 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 重合

- 5 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.004 MPaになるように加え、ブタンを690 g、1-ブテンを60 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.17 mol %、1-ブテン=2.85 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/ml
- 10 1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 mlを投入し、続いて上記実施例58(2)で得られた成分(A) 9.8 mgを固体触媒
- 15 成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.22 mol %)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、オレフィン重合体 87 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $1.7 \times 10^8 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当りの重合活性は8880 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン
- 20 重合体はSCB=17.6、MFR=2.62、MFR_R=45.4、SR=1.36、 $M_w = 9.93 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 4.53$ 、 $[\eta] = 1.32$ であった。

[実施例59]

(1) 予備重合

- 25 内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空にした後、室温下で水素を圧力で0.002 MPa仕込み、溶媒としてブタンを90 g仕込み、オートクレーブを50℃まで昇温した。さらにエチレンを、その分圧が0.15 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.02 mol %であった。これに、濃度を
- 30 1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0

5 ml を投入した。次に、ジルコニウム濃度を $150 \mu\text{mol}/\text{ml}$ 、アルミニウム濃度を $1.0 \text{ mmol}/\text{ml}$ に調製したラセミーエチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロライドとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.2 ml を投入し、続いて上記実施例 56（2）で得られた成分

5 （A） 0.42 g を投入して重合を開始した。重合中は、オートクレーブ内のガス相圧力が 0.68 MPa を保つように調整しながら、エチレン/水素混合ガス（水素 $0.24 \text{ mol}\%$ ）を連続して供給した。72 分後にエチレン、ブタン、水素ガスをパージして、オートクレーブ内に残った固体を室温で 30 分間真空乾燥することにより、成分（A） 1 g 当り 51 g のポリエチレンが予備

10 重合された予備重合済付加重重合用触媒成分を得た。該ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は $1.16 \text{ dl}/\text{g}$ 、MFR は $4.2 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。

（2）本重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が 0.008 MPa になるように加え、ブ

15 タンを 700 g 、1-ブテンを 50 g 仕込み、 70°C まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素 = $0.32 \text{ mol}\%$ 、1-ブテン = $2.75 \text{ mol}\%$ であった。これに、濃度を $1 \text{ mmol}/\text{ml}$ に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投入

20 した。次に、上記実施例 59（1）で得られた予備重合済付加重重合用触媒成分 0.427 g を投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス（水素 $0.25 \text{ mol}\%$ ）をフィードしながら 70°C で、60 分間重合を行った。その結果、オレフィン重合体 48 g が得られた。固体触媒成分（上記実施例 56（2）で得られた成分（A））当りの重合活性は $5750 \text{ g}/\text{g}$ 固体触

25 媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB} = 17.8$ 、 $\text{MFR} = 22.8$ 、 $[\eta] = 0.89$ であった。

〔実施例 60〕

（1）固体生成物の合成

窒素置換した 5 リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 1.6

30 5 リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液（ $1.99 \text{ mol}/\text{リットル}$ ） $1.$

50リットル (2.98mol) を入れ、5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 223.36g (1.21mol) をテトラヒドロフラン 370ml に溶解させた溶液を70分間で滴下した。滴下中、フラスコ内温度を4~6℃に保った。滴下終了後、同温度で1時間攪拌した後、45℃まで
5 徐々に温度を上げ、1時間攪拌を行った。その後、氷浴で20℃まで温度を下げ、同温度でH₂O 48.2g (2.67mol) を1.5時間で滴下した。その結果、黄色透明液状物と、黄色ゲル状物に分かれた。20℃で1時間攪拌した後、45℃へ昇温し、同温度で1時間攪拌を行った後、室温で12時間静置した。減圧下、揮発性成分を留去した後、120℃で8時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 472.6gを得た。

窒素置換した200mlの四つ口フラスコに、上記固体生成物 19.7g、テトラヒドロフラン 139mlを入れ、40℃に昇温した。同温度で1時間攪拌後、室温まで冷却し、2日間放置した。これをろ過したところ不溶分が0.20g存在した。ろ液を窒素置換した300mlの四つ口フラスコに移し
15 、このろ液にヘキサン 48.5mlを添加すると固体が析出した。従って、 $VH/(VT+VH) = 0.26$ である。これを40℃へ昇温し、同温度で1時間攪拌した後、室温へ冷却し、ろ過した。ろ別した固体を120℃で2時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 1.35gを得た。

【0271】

20 (2) 成分(A)の合成

窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、上記実施例60(1)で合成した固体生成物 928.4mg、テトラヒドロフラン 7mlを入れ、室温で1時間攪拌を行った。これに実施例1(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ721mgを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行
25 った後、ろ過した。これに、テトラヒドロフラン 7mlを加え、室温で攪拌を行った後、ろ過した。この操作を計5回繰り返した。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 834.2mgを得た。

(3) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレ
30 ープ内を真空にし、10℃下で水素をその分圧が0.01MPaになるように

- 加え、ブタンを700 g、1-ブテンを50 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。これに、濃度を1 mmol/mlに調製したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml、続いて濃度を2 μ mol/mlに調製したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 0.25 mlを投入し、さらに上記実施例60(2)で得られた成分(A) 11.9 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレンガスをフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 63.6 gが得られた。固体触媒成分
- 5 (上記(2)で得られた成分(A))当りの重合活性は5,340 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.5、MFR=0.08、MFR_R=171、SR=1.09であった。
- 10

[実施例61]

(1) 固体生成物の合成

- 15 実施例60(1)で得られたろ液にさらにヘキサン 15 mlを添加すると固体が析出した。従って、 $VH/(VT+VH)=0.31$ である。これを40℃へ昇温し、同温度で1時間攪拌した後、室温へ冷却し、ろ過した。ろ別した固体を120℃で2時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 3.71 gを得た。

20 【0272】

(2) 成分(A)の合成

- 固体生成物を上記実施例61(1)で得られた固体生成物 2.60 gに変更し、テトラヒドロフランの量を17.6 mlに変更し、シリカの量を1.82 gに変更した以外は実施例60(2)と同様に合成を行った。その結果、成分(A) 3.36 gを得た。
- 25

(3) 重合

- 固体触媒成分を上記実施例61(2)で得られた成分(A) 9.3 mgに変更した以外は、実施例60(3)と同様に重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 108.8 gが得られた。固体触媒成分当りの
- 30 重合活性は11,700 g/g固体触媒成分/時間であった。 $VH/(VT+$

VH) が 0.3 より大きく活性が高かった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB=14.1$ 、 $MFR=0.018$ 、 $MFRR=292$ 、 $SR=1.00$ であった。

[実施例 62]

5 (1) 固体生成物の合成

実施例 61 (1) で得られたろ液にさらにヘキサン 30ml を添加すると固体が析出した。従って、 $VH/(VT+VH)=0.40$ である。これを 40℃へ昇温し、同温度で 1 時間攪拌した後、室温へ冷却し、ろ過した。ろ別した固体を 120℃で 2 時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 4.

10 01g を得た。

(2) 成分 (A) の合成

固体生成物を上記実施例 62 (1) で得られた固体生成物 1.70g に変更し、テトラヒドロフランの量を 10.5ml に変更し、シリカの量を 1.29g をに変更した以外は実施例 60 (2) と同様に合成を行った。その結果、

15 成分 (A) 2.22g を得た。

(3) 重合

固体触媒成分を上記実施例 62 (2) で得られた成分 (A) 10.5mg に変更した以外は、実施例 60 (3) と同様に重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 87.8g が得られた。固体触媒成分当りの
20 重合活性は 8,360g/g 固体触媒成分/時間であった。 $VH/(VT+VH)$ が 0.3 より大きく活性が高かった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB=14.3$ 、 $MFR=0.04$ 、 $MFRR=158$ 、 $SR=1.04$ であった。

[参考例 1]

25 (1) 固体生成物の合成

実施例 62 (1) で得られたろ液にさらにヘキサン 60ml を添加すると固体が析出した。従って、 $VH/(VT+VH)=0.52$ である。これを 40℃へ昇温し、同温度で 1 時間攪拌した後、室温へ冷却し、ろ過した。ろ別した固体を 120℃で 2 時間、減圧乾燥を行った。その結果、固体生成物 2.

30 26g を得た。

(2) 成分 (A) の合成

固体生成物を上記参考例 1 (1) で得られた固体生成物 1.63 g に変更し、シリカの量を 1.27 g に変更した以外は実施例 60 (2) と同様に合成を行った。その結果、成分 (A) 1.86 g を得た。 【0273】

5 (3) 重合

固体触媒成分を上記参考例 1 (2) で得られた成分 (A) 10.2 mg に変更した以外は、実施例 60 (3) と同様に重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 40.1 g が得られた。固体触媒成分当りの重合活性は 3,930 g/g 固体触媒成分/時間であった。VH/(VT+VH) が 0.5 より大きく、やや活性が低かった。また、得られたオレフィン重合体は SCB=14.1、MFR=0.08、MFRR=138、SR=1.07 であった。

[実施例 63]

(1) 接触物 (e) の合成

15 窒素置換した 5 リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 1.5 リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.00 mol/リットル) 1.35 リットル (2.70 mol) を入れ、氷浴で冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 199.8 g (1.09 mol) をテトラヒドロフラン 340 ml に溶解させた溶液を 65 分間で滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌した。0.5 時間で 45℃ まで温度を上げ、同温度で 1 時間攪拌を行った。水浴で 20℃ まで温度を下げ、H₂O 45.09 g (2.51 mol) を 1.5 時間で滴下した。その後、20℃ で 1 時間攪拌後、45℃ へ昇温し同温度で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後、揮発性成分を留去し、減圧下、120℃ で 8 時間乾燥を行った。その結果、固体生成物 425.5 g を得た。

25 (2) 成分 (A) の合成

上記 (1) のフラスコへテトラヒドロフラン 3 リットルを入れ、攪拌を行った。これに実施例 1 (2) で使用したのと同じロットの加熱処理したシリカ 327.4 g を入れた。40℃ に加熱し、2 時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させた後、ろ過した。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 30 3 リットルを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させた後、ろ過した。以

上の洗浄操作を計5回繰り返した。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 510.0gを得た。元素分析の結果、 $Zn=2.5\text{ mmol/g}$ 、 $F=2.4\text{ mmol/g}$ であった。従って、 $F/Zn=0.96$ (モル比)であった。また、広角X線測定の結果、回折強度プロファイルにおいてブラッグ角(2θ) 33° から 37° に頂点を示すハローの積分強度をA、
5 ブラッグ角(2θ) 18° から 22° に頂点を示すハローの積分強度をBとして算出したA/Bは0.274であった。

(3) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.012MPaになるように加え、ブタンを700g、1-ブテンを50g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.45mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、上記実施例63(2)で得られた成分(A) 14.3mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.200vol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、オレフィン重合体
15 77.4gが得られた。固体触媒成分(上記実施例63(2)で得られた成分(A))当りの重合活性は5,410g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=15.5、MFR=0.35、MFRR=118、SR=1.15であった。

[実施例64]

(1) 接触物(e)の合成

25 窒素置換した300mlの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 106ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2.00mol/リットル) 40ml(80.0mmol)を入れ、氷浴で冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液(2.21mol/リットル) 14.5ml(32.0mmol)を50分間で滴下した。滴下終了後、5℃で1時間攪拌した。その後、20℃まで温度を上げ、 H_2O のテトラヒドロフラン溶液(9.
30

90mol/リットル) 8.9ml (88.1mmol) を1時間で滴下した。その後、2時間攪拌を行った後、室温で15.3時間静置した。これを63℃で還流した後、室温まで冷却し、黄色溶液146mlを得た。

(2) 成分(A)の合成

- 5 窒素置換した50mlの四つ口フラスコに、実施例3(2)で使用したものと
同じロットの加熱処理したシリカ(デピソン社製 Sylol 948;
平均粒子径=55 μ m;細孔容量=1.66ml/g;比表面積=309m²
/g) 3.12gを入れ、上記実施例64(1)で合成した黄色溶液 50m
1を添加した。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ
10 、ろ過した。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 30mlを加え
、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、ろ過した。以上の洗浄操作を計5回
繰り返した。減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 5
.60gを得た。元素分析の結果Zn=3.7mmol/g、F=4.1mm
ol/gであった。従って、F/Zn=1.1(モル比)であった。広角X線
15 測定の結果、回折強度プロファイルにおいてブラッグ角(2 θ) 33°から3
7°に頂点を示すハローの積分強度をA、ブラッグ角(2 θ) 18°から22
°に頂点を示すハローの積分強度をBとして算出したA/Bは0.696であ
った。また、EXAFS解析の結果、フーリエ変換して得られた動径分布関数
における1~2nmの範囲にある最大ピークのピーク強度Cは14.2、2.
20 5~3.5nmの範囲にある最大ピークのピーク強度Dは10.1であり、ピ
ーク強度比D/C=0.71であった。

(3) 重合

- 固体触媒成分を上記実施例64(2)で得られた成分(A) 13.6mgに
変更し、オートクレープの全圧を一定に保つエチレン/水素混合ガスの水素濃
25 度を0.199vol%に変更した以外は実施例63(3)と同様に行った。
その結果、オレフィン重合体 72.3gが得られた。固体触媒成分(上記実
施例64(2)で得られた成分(A))当りの重合活性は5,320g/g固
体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=15
.5、MFR=1.57、MFRR=58.2、SR=1.30であった。

- 30 [実施例65]

(1) 接触物 (e) の合成

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 1.5
リットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.00mol/l リットル) 1.3
5 リットル (2.70mol) を入れ、氷浴で冷却した。これに、ペンタフル
オロフェノール 197.3g (1.07mol) をテトラヒドロフラン 3
80ml に溶解させた溶液を65分間で滴下した。滴下終了後、1時間攪拌し
た。0.5時間で45℃まで温度を上げ、同温度で1時間攪拌を行った。水浴
で20℃まで温度を下げ、 H_2O 44.0g (2.44mol) を1.5時
10 間で滴下した。その後、20℃で1時間攪拌後、45℃へ昇温し同温度で1時
間攪拌した。室温まで冷却した後、揮発性成分を留去し、減圧下、120℃で
8時間乾燥を行った。その結果、固体生成物 423.3gを得た。

【0274】

(2) 成分 (A) の合成

上記実施例65(1)のフラスコへテトラヒドロフラン 3リットルを入れ
15 、攪拌を行った。これに実施例1(2)で使用したものと同一ロットの加熱処
理したシリカ324.6gを入れた。40℃に加熱し、2時間攪拌を行った後
、固体成分を沈降させた後、ろ過した。洗浄操作として、これに、テトラヒド
ロフラン 3リットルを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させた後、ろ
過した。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。減圧下、120℃で8時間乾燥
20 を行うことにより、成分 (A) 515.6gを得た。元素分析の結果、 $\text{Zn} =$
 2.6mmol/g 、 $\text{F} = 3.2\text{mmol/g}$ であった。従って、 $\text{F/Zn} =$
1.2 (モル比) であった。EXAFS解析の結果、フーリエ変換して得られ
た動径分布関数における1~2nmの範囲にある最大ピークのピーク強度Cは
13.3、2.5~3.5nmの範囲にある最大ピークのピーク強度Dは8.
25 5.1であり、ピーク強度比 $\text{D/C} = 0.64$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分を上記実施例65(2)で得られた成分 (A) 13.1mgに
変更し、オートクレーブの全圧を一定に保つエチレン/水素混合ガスの水素濃
度を0.199vol%に変更した以外は実施例63(3)と同様に行った。
30 その結果、オレフィン重合体 71.5gが得られた。固体触媒成分 (上記実

実施例 6 5 (2) で得られた成分 (A)) 当りの重合活性は $5,460 \text{ g/g}$ 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $\text{SCB}=14.3$ 、 $\text{MFR}=0.13$ 、 $\text{MFRR}=126$ 、 $\text{SR}=1.10$ であった。

[実施例 6 6]

5 (1) 接触物 (e) の合成

窒素置換した 300 ml の四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 100 ml 、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.02 mol/l リットル) 39.6 ml (80.0 mmol) を入れ、氷浴で冷却した。これに、ペンタフルオロフェノールのテトラヒドロフラン溶液 (2.21 mol/l リットル) 14.5 ml (32.0 mmol) を 50 分間で滴下した。滴下終了後、 5°C で 1 時間攪拌した。その後、 20°C まで温度を上げ、 H_2O のテトラヒドロフラン溶液 (9.90 mol/l リットル) 9.7 ml (96.0 mmol) を 1 時間で滴下した。その後、 2 時間攪拌を行った後、室温で 15.3 時間静置した。これを 63°C で還流した後、室温まで冷却し、黄白色スラリーを得た。

15 (2) 成分 (A) の合成

窒素置換した 50 ml の四つ口フラスコに、実施例 3 (2) で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ 2.88 g を入れ、上記実施例 6 6 (1) で合成した黄白色スラリー 50 ml を添加した。 40°C に加熱し、 2 時間攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、ろ過した。洗浄操作として、これに、
20 テトラヒドロフラン 30 ml を加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、ろ過した。以上の洗浄操作を計 5 回繰り返した。減圧下、 120°C で 8 時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 3.00 g を得た。元素分析の結果、 $\text{Zn}=2.8 \text{ mmol/g}$ 、 $\text{F}=1.9 \text{ mmol/g}$ であった。従って、 $\text{F/Zn}=0.68$ (モル比) であった。広角 X 線測定の結果、 A/B は 0.472 であった。また、EXAFS 解析の結果、ピーク強度 C は 14.0 、ピーク強度 D は 14.4 であり、ピーク強度比 $\text{D/C}=1.03$ であった。

(3) 重合

固体触媒成分を上記実施例 6 6 (2) で得られた成分 (A) 12.4 mg に変更し、オートクレープの全圧を一定に保つエチレン/水素混合ガスの水素濃度
30 度を 0.186 vol\% に変更した以外は実施例 6 3 (3) と同様に行った。

その結果、オレフィン重合体 29.4 g が得られた。固体触媒成分（上記比較例 4（2）で得られた成分（A））当りの重合活性は、2,370 g/g 固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は $SCB=14.7$ 、 $MFR=1.63$ 、 $MFRR=52.1$ 、 $SR=1.26$ であった。

5 [実施例 67]

(1) プロピレンの重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内にプロピレンを 780 g 仕込み、40℃まで昇温した。次いで上記実施例 1（2）で得られた改質された粒子を触媒成分（A）として 10 45.5 mg、触媒成分（C）として濃度を 1 mmol/ml に調整したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 1.5 ml、および触媒成分（B）として濃度を 2 μ mol/ml に調整したラセミジメチルシリレンビス（2-メチルー1-インデニル）ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 5 ml を、別な容器中であらかじめ一括に混合した後、該混合物を前記オートクレーブへ投入し 40℃で重合を行った。60分後、未反応モノマーをパージして重15 合を終了した。生成した重合体を 60℃で 5 時間減圧乾燥し、282 g のポリプロピレンパウダーを得た。

従って、遷移金属化合物 1 mol、重合 1 時間当たりのポリプロピレンの収量（以下、 $g-PP/mol-Zr \cdot hr$ と略す）は $g-PP/mol-Zr$ 20 $\cdot hr=2.7 \times 10^7$ 、得られたプロピレン重合体の嵩密度は 0.44 (g/ml)、立体規則性は $mmmm\%=0.941\%$ であった。重合結果を表 1 に示した。

[実施例 68]

(1) プロピレンの重合

25 改質された粒子（触媒成分（A））の使用量を 155.3 mg に、触媒成分（B）のトルエン溶液の量を 0.9 ml に、重合時間を 30 分間に変更した以外は実施例 67（1）と同様にプロピレンの重合を行った。重合結果を表 1 に示した。

[実施例 69]

30 (1) プロピレンの重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内にブタンを500g仕込み、40℃まで昇温した。次いで実施例1(2)で得られた改質された粒子触媒成分(A)として304.7mg、触媒成分(C)として濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 1.5ml、および触媒成分(B)として濃度を2μmol/mlに調整したラセミジメチルシリレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 12mlを、別な容器中であらかじめ一括に混合した後、該混合物を前記オートクレーブへ投入し、プロピレンで内圧を0.7MPaに保持しながら40℃で重合を行った。
- 60分後、未反応モノマーをパージした。生成した重合体を60℃で5時間減圧乾燥し、49gのポリプロピレンパウダーを得た。重合結果を表1に示した。

[参考例2]

(1) プロピレンの重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブ内に、トルエン10mlに触媒成分(A)として実施例1(2)で得られた改質された粒子 304.4mgを加えたトルエンスラリーを投入した後、プロピレン780gを仕込み、40℃まで昇温した。その後、別なステンレス容器中で触媒成分(C)として濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 2.0ml、および触媒成分(B)として濃度を2μmol/mlに調整したジメチルシリレンビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液 8.9mlを接触させたのち前記オートクレーブへ投入し、40℃で重合を行った。60分後、未反応モノマーをパージして重合を終了した。生成した重合体を60℃で5時間減圧乾燥し、0.6gのポリプロピレンパウダーを得た。重合結果を表1に示した。

表 1

	重合活性 (g-PP/mol-Zr·hr)	嵩密度 (g/ml)	[mmmm]	Mw	Mw/Mn
実施例67	2.7×10^7	0.44	0.942	214,000	1.9
実施例68	5.1×10^8	0.42	0.931	186,000	1.9
実施例69	2.7×10^6	0.41	0.925	173,000	2.0
参考例 2	3.4×10^4				

[実施例70]

5 (1) 遷移金属化合物の合成

アルゴン置換した3リットルの4つ口フラスコに、フェノール 55.3 g (588 mmol)、トルエン 1200 ml を入れ、攪拌を行った。5℃に冷却した後、nBuLiのヘキサン溶液(1.56 mol/リットル) 377 ml (588 mmol) を徐々に滴下した。内容物は、白色スラリーとなった。

10 。滴下終了後、トルエン 700 ml を加えた。ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド 110 g (263 mmol) を徐々に加えた後、5℃で1時間攪拌を行った。その後、還流条件下で3時間攪拌を行った。白色固体が析出していた。一晩静置すると、白色固体が下方へ沈降していた。上澄みの黄色透明溶液を、アルゴン置換したフラスコにシリンジで分

15 け取り、濃縮すると黄色固体が析出した。これにヘキサンを加えることによって、黄色固体をさらに析出させた。冷蔵庫で一晩静置した後、黄色固体を分け取った。ラセミーエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジフェノキシドを第1晶として46.8 g 得た。

反応後、沈降し分け取っていた白色固体にジクロロメタンを加え、これをセ

20 ライトろ過した。ろ液を濃縮すると黄色固体が析出した。これにヘキサンを加えることによって、黄色固体をさらに析出させた。冷蔵庫で一晩静置した後、黄色固体を分け取った。ラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウ

ムジフェノキシドを第2晶として59.3g得た。第1晶とあわせた収量は、106g(199mmol)であった。収率76%。

(1) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.018MPaになるように加え、ブタンを700g、1-ブテンを50g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.67mol%、1-ブテン=2.37mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、濃度を2μmol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドのトルエン溶液 0.25mlを投入し、続いて上記実施例28(2)で得られた成分(A)15.6mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.31mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 75gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.5×10^8 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は4810 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=13.2、MFR=0.43、MFR R=109、SR=1.21、 $M_w=1.12 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n=10.4$ 、 $[\eta]=1.35$ であった。

[実施例71]

(1) 重合 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.028MPaになるように加え、ブタンを700g、1-ブテンを50g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.90mol%、1-ブテン=2.80mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、濃度を2μmol/mlに調整したラセミーエチレン

ビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドのトルエン溶液 0.2
5 ml を投入し、続いて上記実施例 28 (2) で得られた成分 (A) 15.8
mg を固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素
混合ガス(水素 0.31 mol %) をフィードしながら 70℃ で、60 分間重
5 合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 67 g が得られ
た。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 1.3×10^8 g/mol Zr/時
間で、固体触媒成分当りの重合活性は 4240 g/g 固体触媒成分/時間であ
った。また、得られたオレフィン重合体は SCB=16.1、MFR=1.5
4、MFRR=76.9、SR=1.34、 $M_w=8.90 \times 10^4$ 、 $M_w/$
10 $M_n=9.5$ 、 $[\eta]=1.16$ であった。

[実施例 72]

(1) 接触物 (e) の合成

窒素置換した 5 リットルの四つ口フラスコに、テトラヒドロフラン 1.5 リ
ットル、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液 (2.01 mol/リットル) 1.34
15 リットル (2.7 mol) を入れ、5℃ に冷却した。これに、ペンタフルオロ
フェノール 197.3 g (1.07 mol) をテトラヒドロフラン 380 ml
に溶解させた溶液を 55 分間で滴下した。滴下終了後、5℃ で 1 時間攪拌し
た。その後、45℃ まで加熱し 1 時間攪拌をした。氷浴で 20℃ まで温度を下
げ、 H_2O 44.0 g (2.44 mol) を 1.5 時間で滴下した。その結
20 果、黄白色スラリー状物となった。滴下終了後、1 時間攪拌を行い、45℃ に
加熱をしてから、さらに 1 時間攪拌を行った。室温で、終夜静置した後、揮発
性成分を留去し、減圧下、120℃ で 8 時間乾燥を行った。その結果、固体生
成物 423 g を得た。

(2) 成分 (A) の合成

25 窒素置換した 5 リットルの四つ口フラスコに、上記実施例 72 (1) で合成
した固体生成物 423 g、テトラヒドロフラン 3 リットルを入れ、攪拌を
行った。これに実施例 1 (2) で使用したのと同じロットの加熱処理したシ
リカ 325 g を入れた。40℃ に加熱し、2 時間攪拌を行った後、固体成分を
沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた。残りの液成分をガラスフィルタ
30 ーにてろ過を行った。洗浄操作として、これに、テトラヒドロフラン 3 リッ

- トルを加え、攪拌を行った後、固体成分を沈降させ、上層のスラリー成分を取り除いた。残りの液部をガラスフィルターにてろ過を行った。以上の洗浄操作を計5回繰り返した。その後、減圧下、120℃で8時間乾燥を行うことにより、成分(A) 516gを得た。元素分析の結果 $Zn = 2.6 \text{ mmol/g}$ 、
- 5 $F = 3.2 \text{ mmol/g}$ であった。

(3) 予備重合

- 内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空にした後、室温下で水素を圧力で0.005MPa仕込み、溶媒としてブタンを90g仕込み、オートクレーブを50℃まで昇温した。さらにエチレンを、その分圧が0.5
- 10 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.12mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.2mlを投入した。次に、ジルコニウム濃度を50μmol/ml、アルミニウム濃度を0.5mmol/mlに調製したラセミーエチレンビス(1-イン
- 15 デニル) ジルコニウムジフェノキシドとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 1mlを投入し、続いて上記実施例72(2)で得られた成分(A) 0.42gを投入して重合を開始した。重合中は、オートクレーブ内のガス相圧力が1.0MPaを保つように調整しながら、エチレン/水素混合ガス(水素0.28mol%)を連続して供給した。6.3時間後にエチレン、ブタン
- 20 、水素ガスをパージして、オートクレーブ内に残った固体を室温で30分間真空乾燥することにより、成分(A) 1g当り102gのポリエチレンが予備重合された予備重合済付加重合用触媒成分を得た。該ポリエチレンのMFRは2.0g/10分であった。

(4) 本重合

- 25 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積5リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、10℃下で水素をその分圧が0.018MPaになるように加え、ブタンを1066g、1-ヘキセンを200ml仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水
- 30 素=0.98mol%であった。これに、濃度を1mmol/mlに調整した

- トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 1.5 ml を投入した。次に、
上記実施例 7 2 (3) で得られた予備重合済付加重合用触媒成分 2.17 g
を投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス (水素 0.69
mol %) をフィードしながら 70℃ で、60 分間重合を行った。その結果、
5 粒子性状の良好なオレフィン重合体 129 g が得られた。固体触媒成分 (上
記実施例 7 2 (2) で得られた成分 (A)) 当りの重合活性は 6100 g/g
固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体は MFR=3
.52、MFR_R=53、SR=1.52 であった。

[実施例 7 3]

10 (1) 重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ
ープ内を真空にし、水素をその分圧が 0.015 MPa になるように加え、ブ
タンを 690 g、1-ブテンを 60 g 仕込み、70℃ まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が 1.6 MPa になるように加え系内を安定させた。ガ
15 スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.75 mol
%、1-ブテン=2.76 mol % であった。これに、濃度を 1 mmol/ml
に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 ml を投入
した。次に、濃度を 2 μmol/ml に調整したラセミーエチレンビス (1-
インデニル) ジルコニウムジフェノキシドのトルエン溶液 0.75 ml を投
20 入し、続いて上記実施例 5 2 (1) で得られた成分 (A) 10.0 mg を固体
触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス (
水素 0.23 mol %) をフィードしながら 70℃ で、60 分間重合を行った
。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 89 g が得られた。ジルコ
ニウム原子当たりの重合活性は 5.9×10^7 g/mol Zr/時間で、固体
25 触媒成分当りの重合活性は 8900 g/g 固体触媒成分/時間であった。また
、得られたオレフィン重合体は SCB=15.7、MFR=0.14、MFR_R
R=118、SR=1.05 であった。

[実施例 7 4]

(1) 重合

- 30 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積 3 リットルの攪拌機付きオートクレ

ープ内を真空にし、水素をその分圧が0.015 MPaになるように加え、ブタンを690 g、1-ブテンを60 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.67 mol %、1-ブテン=3.29 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 μ mol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドのトルエン溶液 0.75 mlを投入し、続いて上記実施例54(1)で得られた成分(A) 8.3 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25 mol %)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 133 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は 8.9×10^7 g/mol Zr/時間で、固体触媒成分当たりの重合活性は16000 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=17.7、MFR=2.50、MFRR=45.9、SR=1.33であった。

[実施例75]

(1) 予備重合

内容積0.4リットルの攪拌機付きオートクレーブを真空にした後、室温下で水素を圧力で0.004 MPa仕込み、溶媒としてブタンを90 g仕込み、オートクレーブを50℃まで昇温した。さらにエチレンを、その分圧が0.15 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.15 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 0.2 mlを投入した。次に、ジルコニウム濃度を150 μ mol/ml、アルミニウム濃度を1.0 mmol/mlに調製したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 2 mlを投入し、続いて上記実施例54(1)で得られた成分(A) 2.12 gを投入して重合を開始した。重合中は、オートクレーブ内のガス相圧力が0.8 MPaを保つように調整しながら、エチレン/水素混合ガス

(水素0.19mol%)を連続して供給した。3.4時間後にエチレン、ブタン、水素ガスをバージして、オートクレープ内に残った固体を室温で30分間真空乾燥することにより、成分(A)1g当り20.8gのポリエチレンが予備重合された予備重合済付加重合用触媒成分を得た。

5 (2) 本重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレープ内を真空にし、水素をその分圧が0.015MPaになるように加え、ブタンを690g、1-ブテンを60g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガス
10 スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.72mol%、1-ブテン=3.09mol%であった。これに、濃度を1mmol/m¹に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入した。次に、上記実施例75(1)で得られた予備重合済付加重合用触媒成分 227mgを投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.26mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。
15 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 100gが得られた。固体触媒成分(上記実施例54(1)で得られた成分(A))当りの重合活性は9170g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=19.3、MFR=5.37、MFRR=33.8、SR=1.4
20 7であった。

[実施例76]

(1) 成分(A)の合成

窒素置換した5リットルの四つ口フラスコに、トルエン 3.0リットル、テトラヒドロフラン 43ml、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(2.00mol
25 1/リットル)0.522リットル(1.05mol)を入れ5℃に冷却した。これに、ペンタフルオロフェノール 98.1g(0.53mol)をトルエン 160mlに溶解させた溶液を60分間で滴下した。滴下終了後、5℃で1時間攪拌した。その後、40℃に加熱し、1時間攪拌した。氷浴で5℃にした後、実施例40(2)で使用したものと同一ロットの加熱処理したシリカ
30 350gを入れ、次いでトルエン 0.1リットルを入れてフラスコ壁面に付

着したシリカを洗い流した。5分間攪拌後、 H_2O 14.4 g (0.80 mol) を1.5時間で滴下した。滴下終了後、5℃で1.5時間、40℃で2時間攪拌した。その後、室温にて一晩静置した。その後80℃で2時間攪拌した後、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフェルターにてろ過した後、トルエン 3.5リットルを加え95℃で2時間攪拌した。その後、95℃でトルエン 3.5リットルにて4回、室温でヘキサン 3.5リットルにて2回、静置し、固体成分を沈降させ、沈降した固体成分の層と上層のスラリー部分との界面が見えた時点で上層のスラリー部分を取り除き、次いで残りの液成分をフェルターにてろ過する洗浄を行った。その後、固体成分を減圧下、120℃で4時間乾燥を行うことにより、成分 (A) 516 gを得た。元素分析の結果、 $Zn = 2.0 \text{ mmol/g}$ 、 $F = 4.3 \text{ mmol/g}$ であった。

(2) 重合

減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレーブ内を真空にし、水素をその分圧が0.015 MPaになるように加え、ブタンを690 g、1-ブテンを60 g仕込み、70℃まで昇温した。その後、エチレンを、その分圧が1.6 MPaになるように加え系内を安定させた。ガスクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.72 mol %、1-ブテン=3.21 mol %であった。これに、濃度を1 mmol/mlに調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9 mlを投入した。次に、濃度を2 $\mu\text{mol/ml}$ に調整したラセミーエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジフェノキシドのトルエン溶液 0.75 mlを投入し、続いて上記実施例76(1)で得られた成分(A) 6.2 mgを固体触媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水素0.25 mol %)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 81 gが得られた。ジルコニウム原子当たりの重合活性は $5.4 \times 10^7 \text{ g/mol Zr/時間}$ で、固体触媒成分当たりの重合活性は13100 g/g固体触媒成分/時間であった。また、得られたオレフィン重合体はSCB=16.1、MFR=0.92、MFR

R=63.0、SR=1.23であった。

[実施例77]

(1) 重合

- 減圧乾燥後、アルゴンで置換した内容積3リットルの攪拌機付きオートクレ
ープ内を真空にし、水素をその分圧が0.015MPaになるように加え、ブ
タンを690g、1-ブテンを60g仕込み、70℃まで昇温した。その後、
エチレンを、その分圧が1.6MPaになるように加え系内を安定させた。ガ
スクロマトグラフィー分析の結果、系内のガス組成は、水素=0.73mol
%、1-ブテン=3.38mol%であった。これに、濃度を1mmol/ml
1に調整したトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.9mlを投入
した。次に、濃度を2μmol/mlに調整したラセミーエチレンビス(1-
インデニル)ジルコニウムジフェノキシドのトルエン溶液 0.75mlを投
入し、続いて上記実施例55(1)で得られた成分(A) 8.2mgを固体触
媒成分として投入した。全圧を一定に保つようにエチレン/水素混合ガス(水
素0.25mol%)をフィードしながら70℃で、60分間重合を行った。
15 その結果、粒子性状の良好なオレフィン重合体 163gが得られた。ジルコ
ニウム原子当たりの重合活性は 1.1×10^8 g/mol Zr/時間で、固体
触媒成分当たりの重合活性は19900 g/g固体触媒成分/時間であった。ま
た、得られたオレフィン重合体はSCB=16.2、MFR=1.37、MF
20 RR=51.8、SR=1.29であった。

産業上の利用可能性

- 以上詳述したように本発明によれば、シングルサイト触媒を形成する遷移金
属化合物とともに用いて付加重合することにより、外観の良好なフィルムの得
25 られる付加重合体を製造し得る粒子、担体および付加重合用触媒成分、該粒子
の製造方法、該粒子を用いてなる予備重合済付加重合用触媒成分、該粒子を用
いてなる付加重合用触媒、ならびに該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製
造方法が提供される。また本発明によれば、付加重合体粒子の形成を伴う重合
(例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等)に適用した場合に、形状、
30 粒子性状に優れた付加重合体を与える付加重合用触媒の調整に有用な粒子、担

体および付加重合用触媒成分、該粒子の製造方法、該粒子を用いてなる予備重合済付加重合用触媒成分、該粒子を用いてなる付加重合用触媒、ならびに該付加重合用触媒を用いる付加重合体粒子の形成を伴う重合（例えばスラリー重合、気相重合、バルク重合等）に適用した場合に、粒子性状に優れた付加重合体の製造方法も提供される。さらには、本発明においては高活性な付加重合用触媒および効率的な付加重合体の製造方法が提供される。また、さらに効率的な立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法が提供される。

なお、ここでいうシングルサイト触媒はマルチサイト固体触媒と区別される概念であり、分子量分布が狭く、共重合の場合には組成分布が狭い付加重合体の得られる狭義のシングルサイト触媒のみならず、そのような狭義のシングルサイト触媒と似た調整法で得られる触媒であれば、分子量分布が広い付加重合体や、共重合の場合に組成分布が広い付加重合体の得られる触媒も含まれる。

請求の範囲

1. 下記(a)、下記(b)、下記(c)および粒子(d)を接触させて得られる改質された粒子。

5 (a) : 下記一般式[1]で表される化合物



(b) : 下記一般式[2]で表される化合物

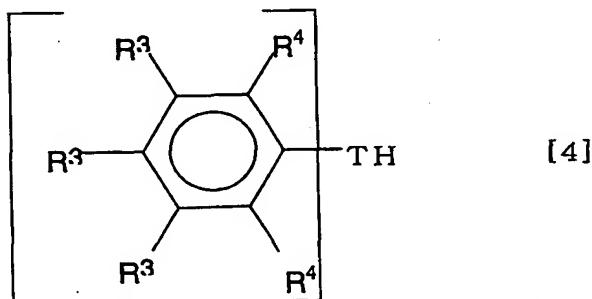


(c) : 下記一般式[3]で表される化合物



(上記一般式[1]～[3]においてそれぞれ、 M^1 は周期律表第1、2、12、14または15族の典型金属原子を表し、 m は M^1 の原子価を表す。 L^1 は水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基を表し、 L^1 が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよい。 R^1 は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、 R^1 が複数存在する場合はそれらは互いに同じであっても異なってもよい。 R^2 は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表す。 T はそれぞれ独立に周期律表の第15族または第16族の非金属原子を表し、 t はそれぞれの化合物の T の原子価を表す。)

2. 化合物(b)が下記一般式[4]で表される化合物である請求の範囲第1
20 項1記載の改質された粒子。



(R^3 は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、3つの R^3 は

互いに同じであっても異なってもよく、かつ任意に2つのR³は一緒になってベンゼン環の隣接位置に連結して縮合環構造を形成してもよい。R⁴は水素原子または炭化水素基を表し、Tは上記で定義されたものである。)

3. 粒子(d)が、多孔性の物質であることを特徴とする請求の範囲第1項または2項記載の改質された粒子。

4. 粒子(d)が、100～1500℃で10分間～50時間加熱処理された無機物質であることを特徴とする請求の範囲第1～3項の何れかに記載の改質された粒子。

5. 粒子(d)が、200～800℃で1時間～30時間加熱処理されたシリカであることを特徴とする請求の範囲第4項記載の改質された粒子。

6. 下記[5]および[6]の条件を満たす請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の改質された粒子。

$$N/M > 0.9 \quad [5]$$

(式中、Nは改質された粒子に含有されるハロゲン原子の物質質量を表し、Mは改質された粒子に含有される典型金属原子M¹の物質質量を表す。) 及び

$$A/B \geq 0.1 \quad [6]$$

(式中、Aは広角X線測定で得られた回折強度プロファイルにおいてブラッグ角(2θ)33°から37°に頂点を示すハローの積分強度を表し、Bはブラッグ角(2θ)18°から22°に頂点を示すハローの積分強度を表す。)

7. 下記[5]および[7]の条件を満たす請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の改質された粒子。

$$N/M > 0.9 \quad [5]$$

(式中、Nは改質された粒子に含有されるハロゲン原子の物質質量を表し、Mは改質された粒子に含有される典型金属原子M¹の物質質量を表す。)

$$D/C \geq 0.5 \quad [7]$$

(式中、CはX線吸収微細構造解析法で改質された粒子を測定して得られる動径分布関数において1～2nmの範囲にある最大ピークのピーク強度を表し、Dは前記動径分布関数において2.5～3.5nmの範囲にある最大ピークの

ピーク強度を表す。なお、該動径分布関数は、改質された粒子をX線吸収微細構造(XAFS)解析法で測定し、得られたX線吸収スペクトルから典型金属原子 M^I のK吸収端の広域X線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルを求め、それをフーリエ変換して得るものとする。)

- 5 8. (a)、(b)および(c)を接触させて得られる接触物(e)と、粒子(d)とを接触させて得られる請求の範囲第1-7項のいずれかに記載の改質された粒子。

9. 接触物(e)が、(a)と(b)との接触物と、(c)とを接触させて得られる接触物、または(a)と(c)との接触物と、(b)とを接触させて得られる接触物である請求の範囲第1-8項のいずれかに記載の改質された粒子。

10. (a)、(b)および(c)を接触させて得られる接触物(e)のうち、下記溶媒(f)に不溶である典型金属成分と(d)を接触させて得られる請求の範囲第1-9項のいずれかに記載の改質された粒子。

- 15 溶媒(f): テトラヒドロフランの体積を V_T とし、ヘキサンの体積を V_H としたときに、以下の式[8]を満足するテトラヒドロフランとヘキサンとの混合溶媒またはテトラヒドロフラン

$$0.5 \geq V_H / (V_T + V_H) \quad [8]$$

11. (a)、(b)、(c)各化合物の使用量が下記式(1)および(2)を満たす請求の範囲第1-10項のいずれかに記載の改質された粒子。

$$|m - y - 2z| \leq 1 \quad (1)$$

$$2 \leq z / y < 3 \quad (2)$$

- (上記式(1)において、 m は M^I の原子価を表す。また、上記式(1)および(2)においてそれぞれ、 y および z はそれぞれ(a)、(b)、(c)各化合物の使用量のモル比率を(a):(b):(c)=1:y:zのモル比率と表したときの y および z を表す。)

12. 請求の範囲第1-11項のいずれかに記載の改質された粒子よりなる担

体。

1 3. 請求の範囲第 1-1 項のいずれかに記載の改質された粒子よりなる付加重合用触媒成分。

1 4. 請求の範囲第 1-1 項のいずれかに記載の改質された粒子 (A)、並びに第 3~1 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) を接触させて得られる付加重合用触媒。

1 5. 請求の範囲第 1-1 項のいずれかに記載の改質された粒子 (A)、第 3~1 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B)、並びに有機アルミニウム化合物 (C) を接触させて得られる付加重合用触媒。

10 1 6. 第 3~1 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) が、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ持つ遷移金属化合物である請求の範囲第 1 4 または 1 5 項記載の付加重合用触媒。

1 7. 第 3~1 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) が一般式 [10] で表される遷移金属化合物またはその μ -オキソタイプの遷移金属化合物二量体である請求の範囲第 1 6 項記載の付加重合用触媒。



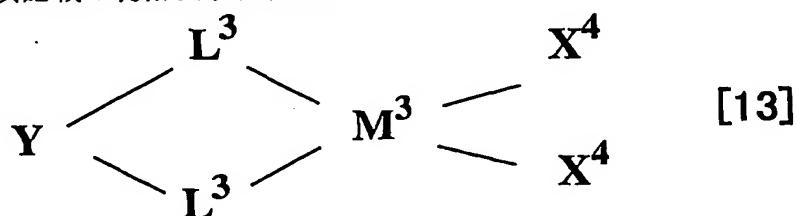
(式中、 M^2 は周期律表第 3~1 族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。 L^2 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の L^2 は直接または、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。 X はハロゲン原子または炭化水素基 (但し、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を除く。) または OR'' である (R'' は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表し、 R'' が複数ある場合それらは互いに同じであっても異なってもよい。))。 a は $0 < a \leq 8$ を満足する数を、 b は $0 < b \leq 8$ を満足する数を表す。)

1 8. X が OR'' である請求の範囲第 1 7 項記載の付加重合用触媒。

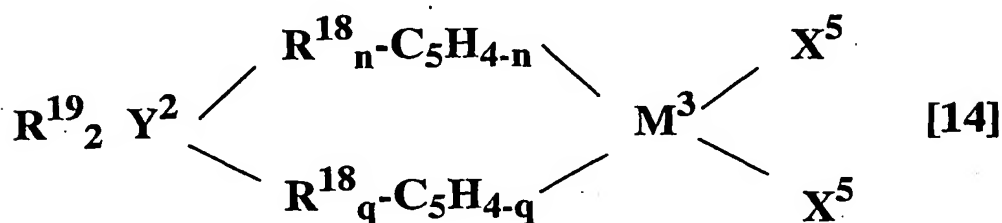
1 9. 第 3~1 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) が α -

オレフィンの立体規則性重合能を有する遷移金属化合物 (B) である請求の範囲第 14 または 15 項記載の付加重合用触媒。

20. α -オレフィンの立体規則性重合能を有する遷移金属化合物 (B) が、下記一般式「13」または「14」で表わされる遷移金属化合物である請求の範囲第 19 項記載の付加重合用触媒。



- (式中、 M^3 は第 3～11 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物であり、 L^3 は η^5 -インデニル基または置換 η^5 -インデニル基であり、2つの L^3 は互いに同じであっても異なってもよい。Yは2つの L^3 を結ぶ架橋基であり、2つの X^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基である。) または



- (式中、 M^3 は第 3～11 族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物であり、 Y^2 はケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子であり、 $(R^{18}_n\text{-C}_5\text{H}_{4-n})$ および $(R^{18}_q\text{-C}_5\text{H}_{4-q})$ はそれぞれ置換 η^5 -シクロペンタジエニル基であり、 n および q はそれぞれ 1～3 の整数である。各 R^{18} は互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基を示すが、置換 η^5 -シクロペンタジエニル基における R^{18} の

位置および／または種類は M^3 を含む対称面が存在しないよう選択される。 R^{19} および X^5 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基であり、 R^{19} および X^5 は全て同じであっても互いに異な
5 っているもよい。)

21. 請求の範囲第1-11項のいずれかに記載の改質された粒子(A)、第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)、並びに有機アルミニウム化合物(C)を接触させて得られる付加重合用触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒成分。

10 22. 第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)が、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ持つ遷移金属化合物である請求の範囲第21項記載の予備重合済付加重合用触媒成分。

23. 第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)が一般式[10]で表される遷移金属化合物またはその μ -オキシタイプの遷移金属
15 化合物二量体である請求の範囲第21項記載の予備重合済付加重合用触媒成分。



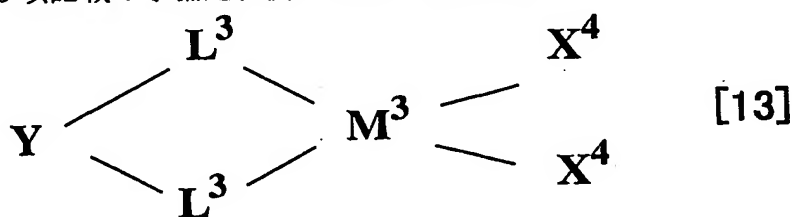
(式中、 M^2 は周期律表第3~11族もしくはランタノイド系列の遷移金属原子である。 L^2 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ
20 原子を含有する基であり、複数の L^2 は直接または、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子もしくはリン原子を含有する残基を介して連結されているもよい。 X はハロゲン原子または炭化水素基(但し、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を除く。)または OR^{11} である(R^{11} は炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を表し、 R^{11} が複数ある場合それらは互い
25 に同じであっても異なっているもよい。)。aは $0 < a \leq 8$ を満足する数を、bは $0 < b \leq 8$ を満足する数を表す。)

24. X が OR^{11} である請求の範囲第22項記載の予備重合済付加重合用触媒

成分。

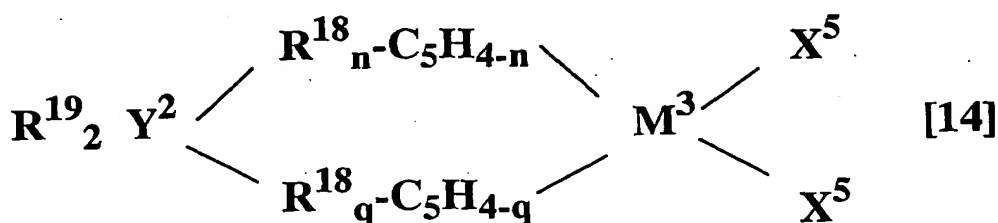
25. 第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物(B)が α -オレフィンの立体規則性重合能を有する遷移金属化合物(B)である請求の範囲第21項記載の予備重合剤付加重合用触媒成分

- 5 26. α -オレフィンの立体規則性重合能を有する遷移金属化合物(B)が、下記一般式(13)または(14)で表わされる遷移金属化合物である請求の範囲第25項記載の予備重合剤付加重合用触媒成分。



- (式中、 M^3 は第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物であり、 L^3 は η^5 -インデニル基または置換 η^5 -インデニル基であり、2つの L^3 は互いに同じであっても異なってもよい。 Y は2つの L^3 を結ぶ架橋基であり、2つの X^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または複素環基である。) または

15



- (式中、 M^3 は第3～11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物であり、 Y^2 はケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子であり、 $(\text{R}^{18}_n\text{-C}_5\text{H}_{4-n})$ および $(\text{R}^{18}_q\text{-C}_5\text{H}_{4-q})$ はそれぞれ置換 η^5 -シクロペンタジエニル基であり、 n および q はそれぞれ1～3の整数である。各 R^{18} は互いに同一でも異なってもよく、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリー
- 20

- ル基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基または複素環基を示すが、置換 η^5 -シクロペンタジエニル基における R^{18} の位置および／または種類は M^3 を含む対称面が存在しないよう選択される。 R^{19} および X^5 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリアルオキシ基または複素環基であり、 R^{19} および X^5 は全て同じであっても互いに異なっているいてもよい。) 。
27. 請求の範囲第21-26項のいずれかに記載の予備重合済付加重合用触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物 (C) を接触させて得られる付加重合用触媒。
28. 請求の範囲第1-11項のいずれかに記載の改質された粒子 (A) 、並びに第3-11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) を接触させて得られる重合用触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒。
29. 請求の範囲第1-11項のいずれかに記載の改質された粒子 (A) 、第3-11族もしくはランタノイド系列の遷移金属化合物 (B) 、並びに有機アルミニウム化合物 (C) を接触させて得られる付加重合用触媒の存在下に、オレフィンを予備重合して得られる予備重合済付加重合用触媒。
30. 請求の範囲第14-17項および27-29項のいずれかに記載の付加重合用触媒の存在下に付加重合可能なモノマーを重合することを含む付加重合体の製造方法。
31. 付加重合可能なモノマーが、オレフィン重合体である請求の範囲第30項記載の付加重合体の製造方法。
32. 付加重合可能なモノマーがエチレンと α -オレフィンとの混合物である請求の範囲第31項記載の付加重合体の製造方法。
33. 請求の範囲第19又は20項に記載の付加重合用触媒の存在下に炭素原子数3-20の α -オレフィンを重合することを含む立体規則性 α -オレフィ

ン重合体の製造方法。

34. 請求の範囲第25または26項記載の予備重合済付加重合用触媒成分、並びに有機アルミニウム化合物(C)を接触させて得られる付加重合用触媒の存在下に炭素原子数3-20の α -オレフィンを重合することを含む立体規則

5 性 α -オレフィン重合体の製造方法。

35. α -オレフィンがプロピレンである請求の範囲第33または34項記載の立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法。

10

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F 4/02, C08F 4/60, C08F 10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F 4/00-4/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-269213 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 05 October, 1999 (05.10.1999), entire description & US 6284699 B1	1-35
PY	JP 2001-181320 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 03 July, 2001 (03.07.2001), entire description (Family: none)	1-35
PY	EP 1114832 A1 (Sumitomo Chemical Company, Limited), 11 July, 2001 (11.07.2001), entire description & US 20010007007 A1 & SG 83223 A1 & JP 2001-181318 A & JP 2001-181319 A & JP 2001-181329 A & JP 2001-247613 A & KR 2001057589 A & CN 1302820 A	1-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2002 (04.02.02)Date of mailing of the international search report
12 February, 2002 (12.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	EP 1113026 A2 (Sumitomo Chemical Company, Limited), 04 July, 2001 (04.07.2001), entire description & JP 2001-181323 A & JP 2001-181324 A & JP 2001-181327 A & JP 2001-247612 A & JP 2001-261729 A & US 20010020075 A1 & CN 1306011 A	1-35
Y	EP 949273 A1 (Sumitomo Chemical Company, Limited), 13 October, 1999 (13.10.1999), entire description & WO 99/10389 A1 & JP 11-193306 A & CN 1242779 A & KR 2000068804 A	1-35
A	EP 324587 A2 (Mobil Oil Corporation), 19 July, 1989 (19.07.1989), Claims & JP 1-308407 A & US 4849389 A	1-35
A	EP 171200 A2 (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 February, 1986 (12.02.1986), entire description & JP 61-21109 A & US 4727049 A	1-35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/02, C08F 4/60, C08F 10/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 4/00-4/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-269213 A (住友化学工業株式会社), 1999. 10. 05, 明細書全体 &US 6284699 B1	1-35
P Y	JP 2001-181320 A (住友化学工業株式会社), 2001. 07. 03, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-35
P Y	EP 1 114 832 A1 (Sumitomo Chemical Company, Limited), 2001. 07. 11, 明細書全体 &US 20010007007 A1 &SG 83223 A1 &JP 2001-181318 A &JP 2001-181319 A &JP 2001-181329 A &JP 2001-247613 A &KR 2001057589 A &CN 1302820 A	1-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 02

国際調査報告の発送日

12.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493